Geschlossen am 10. [illegible]
GENERAL LIBRARY
JAN 11 1919
UNIV. OF MICH.
415

1918. No. 9—12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 97.

NEUNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 20 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die deutsche Reichspost ℳ 1.50, nach dem Auslande ℳ 3.50.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein: Über 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde und deren Umlagerung in δ-Lactone; Konstitution und Bildungsweise der Amarsäure, Diäthylcarbobenzonsäure und verwandter Verbindungen 225

A. Anlagerungen von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde. Mitbearbeitet von Jos. Klinz 237

B. Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone. Mitbearbeitet von Hans Dott 234

C. Anhang: Anlagerungen von Anthron an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester. Mitbearbeitet von Jos. Klinz 234

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

E. Knoevenagel: Untersuchungen in der Citralreihe. Kondensationen von Citral mit Acetessigester. (Hierzu Tabelle auf Taf. I.) 238

Citrylidenbisacetessigester. Nach Versuchen von Mamontoff und Stang 239

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen, Arvid Onsager und Gunnar Faerden: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 2. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen 236

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Baranowsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 56.

Einlauf.

O. Hinsberg: Zur Theorie der Säuren. (Eingegangen 12. Juli 1918.)

Otto Ruff und Susanne Mugdan: Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff. (Eingegangen 15. Juli 1918.)

Hermann Pauly: Über den derzeitigen Stand des Benzolproblems. (Eingegangen 18. Juli 1918.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Über 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde und deren Umlagerung in δ-Lactone;

Konstitution und Bildungsweise der Amarsäure, Diäthylcarbobenzonsäure und verwandter Verbindungen;

von

Hans Meerwein.

(Eingegangen am 17. Juni 1918.)

Allgemeiner Teil.

1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde sind, abgesehen vom Glutardialdehyd[1]), bisher unbekannt. Nach den folgenden beiden Methoden lassen sich, wie ich gefunden habe, leicht Vertreter dieser zu mannigfachen Umwandlungen fähigen Körperklassen darstellen:

1. durch Anlagerung von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2{-}CO.C_6H_5 \\ + \\ R.CH{=}CH.CHO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH{-}CO.C_6H_5 \\ | \\ R.CH{-}CH_2.CHO \end{array};$$

2. durch Anlagerung von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone:

a) $$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2{-}CHO \\ + \\ R.CH{=}CH.CHO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH{-}CHO \\ | \\ R.CH{-}CH_2.CHO \end{array};$$

b) $$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2{-}CHO \\ + \\ R_1.CH{=}CH.CO.R_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH{-}CHO \\ | \\ R_1.CH{-}CH_2.CO.R_2 \end{array}.$$

Die erste Methode ist insofern neu und bemerkenswert, als es bisher nicht gelungen war, Verbindungen mit reaktions-

[1]) Harries u. Tank, Ber. 41, 1705 (1908).

fähiger Methylengruppe an die Doppelbindung α,β-ungesättigter Aldehyde in gleicher Weise wie an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester anzulagern. Ja es galt sogar im allgemeinen als feststehend, daß derartige Anlagerungen unmöglich seien, da in diesem Falle an die Stelle der Anlagerung an die Doppelbindung die Kondensation mit dem reaktionsfähigeren Carbonyl der Aldehydgruppe träte.[1]) Daß dies keineswegs allgemein der Fall ist, wird in der vorliegenden Abhandlung nachgewiesen. Die Anlagerung an die Doppelbindung α,β-ungesättigter Aldehyde verläuft sogar in einzelnen Fällen mit überraschender Leichtigkeit.[2]) Versetzt man z. B. eine alkoholische Lösung von Zimtaldehyd und Desoxybenzoin mit einigen Tropfen Natriummethylatlösung, so findet eine durch lebhafte Erwärmung erkennbare Reaktion statt, und nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgemisch vollkommen erstarrt. Die entstandene Verbindung ist, wie sich aus ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und weiteren Umwandlungen ergibt, das Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Desoxybenzoin und 1 Mol. Zimtaldehyd:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{—}CO.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.CH\text{—}CH_2.CHO \end{array}$$

Die zweite oben erwähnte Methode zur Synthese von 1,5-Dialdehyden und 1,5-Ketonaldehyden, die Anlagerung von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone, ist ebenfalls in gewissem Sinne überraschend. Auf Grund der am Phenylessigester[3]) und Benzylcyanid[4]) gemachten Erfahrungen konnte man für die CH_2-Gruppe im Phenylacetaldehyd

---

[1]) Vgl. Vorländer, Ann. Chem. 341, 12 (1905).

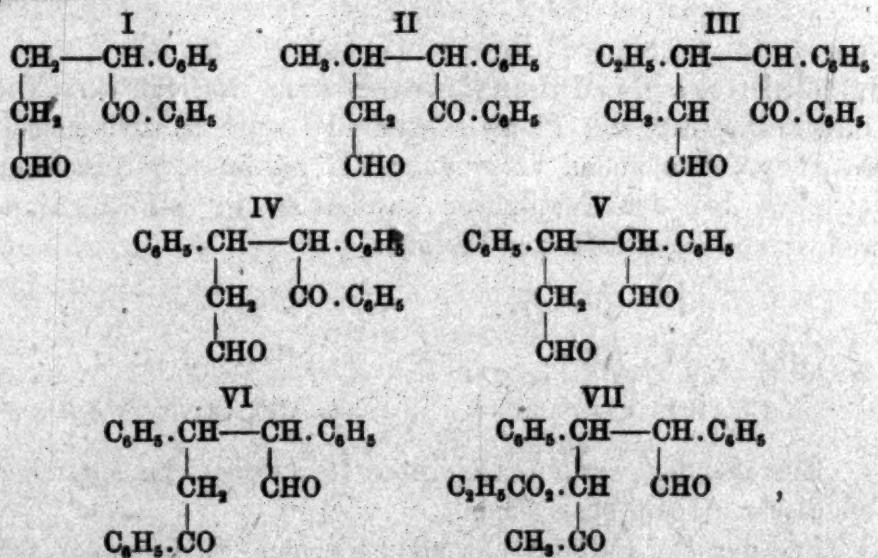
[2]) Die von mir seinerzeit untersuchte Einwirkung von Natriummalonester auf α,β-ungesättigte Aldehyde [Ann. Chem. 360, 323 (1908)], bei der sich mit größter Leichtigkeit 3 Mol. Malonester mit 1 Mol. des angewandten Aldehyds unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Verseifung eines Carboxäthyls vereinigen, erscheint jetzt in einem neuen Lichte. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß auch bei dieser Reaktion zunächst Anlagerung an die Doppelbindung unter Bildung von δ-Aldehydcarbonsäureestern erfolgt, und erst in zweiter Phase die Kondensation mit der Aldehydgruppe unter Wasseraustritt sich vollzieht.

[3]) Borsche, Ber. 42, 4496 (1909).

[4]) Henze, Ber. 33, 966 (1900); Erlenmeyer, ebenda 33, 2006 (1900); Avery u. Dole, Chem. Centr. 1908, I, S. 1777.

eine gewisse Reaktionsfähigkeit voraussetzen. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die Anlagerung von Phenylacetaldehyd, an die Doppelbindung α,β-ungesättigter Aldehyde und Ketone so leicht erfolgt, daß trotz der bekannten großen Empfindlichkeit dieses Aldehyds gegen Alkalien, die Additionsprodukte in befriedigender Ausbeute entstehen. Nur infolge dieser unerwartet großen Reaktionsfähigkeit des Phenylacetaldehyds, die diejenige des Phenylacetons und Phenylessigesters bei weitem übertrifft, war es überhaupt möglich, die interessante Reaktion der Anlagerung von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde zu Abkömmlingen des Glutardialdehyds zu verwirklichen. Man muß daraus schließen, daß die sog. reaktivierende[1]) Wirkung der Aldehydgruppe wesentlich größer ist, als diejenige der Acetyl- und Carboxalkylgruppe, wie ja auch nach den Untersuchungen von K. H. Meyer[2]) die Enolisierungstendenz der Aldehydgruppe eine sehr hohe ist und diejenige der genannten Gruppen weit übertrifft.

Nach den beiden vorstehend besprochenen Methoden wurden bisher folgende 1,5-Dialdehyde uud 1,5-Ketonaldehyde dargestellt:



und zwar die Verbindungen I—IV durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Acrolein, Crotonaldehyd, α-Methyl-β-äthylacrolein

[1]) Vorländer, Ann. Chem. 320, 112 (1902).
[2]) Ber. 45, 2849 (1912).

und Zimtaldehyd, die Verbindungen V—VII durch Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Zimtaldehyd, Benzylidenacetophenon und Benzylidenacetessigester. Hinsichtlich der Nomenklatur der Verbindungen I—IV schließe ich mich einem Vorschlage von Knoevenagel[1]) an, wonach das einwertige Desoxybenzoinradikal $C_6H_5.\overset{|}{C}H.CO.C_6H_5$ als „Desyl" bezeichnet wird. Der Ketonaldehyd IV wäre beispielsweise hiernach β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd zu benennen. Bisher konnten nur die Verbindungen IV und VII in reinem, krystallinischem Zustande gewonnen werden, die übrigen zeigten keine Neigung zur Krystallisation und, da sie, wie alle derartigen Anlagerungsprodukte, bei der Destillation, selbst unter stark vermindertem Druck, wieder in ihre Komponenten zerfallen, so mußte auf eine Reindarstellung derselben vorläufig verzichtet werden. Für die weiteren Umwandlungen ist eine Reindarstellung nicht weiter erforderlich.

Die Konstitution der δ-Ketonaldehyde I—IV und VI wurde durch Oxydation zu den entsprechenden δ-Ketonsäuren bewiesen, die, abgesehen von der aus III entstehenden Ketonsäure, auf anderem Wege synthetisiert werden konnten. Der α,β-Diphenylglutardialdehyd (V) ließ sich in die ebenfalls synthetisierte α,β-Diphenylglutarsäure überführen. Die Konstitution der aus Phenylacetaldehyd und Benzylidenacetessigester entstehenden Verbindung VII endlich folgt aus ihrem Verhalten bei der Destillation, wobei sie in α-Phenylzimtaldehyd und Acetessigester zerfällt:

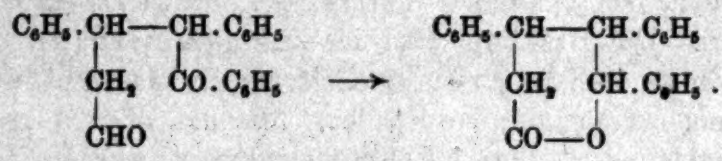
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & — & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ C_2H_5CO_2.CH & & CHO \\ | & & \\ CH_3.CO & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & = & C.C_6H_5 \\ & + & | \\ C_2H_5CO_2.CH_2 & & CHO \\ | & & \\ CH_3.CO & & \end{array} .$$

Eingehender werden alle diese Reaktionen im speziellen Teil dieser Arbeit besprochen.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Natriumalkoholat werden die obigen 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde, abgesehen von der Verbindung VII, die infolge der reaktionsfähigen Methylgruppe anderweitig verändert wird, fast durch-

[1]) Ber. 21, 1349 Anm. (1888).

weg mit guter Ausbeute in die isomeren δ-Lactone umgelagert, z. B.:



Bei Verwendung wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lauge entstehen unter Aufspaltung des Lactonringes die entsprechenden δ-Oxysäuren. Zur Gewinnung der δ-Lactone und δ-Oxysäuren ist die Isolierung oder Reindarstellung der 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde nicht erforderlich. Da ferner die Bildung der 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde und deren Umwandlung in die Lactone und Oxysäuren durch das gleiche Reagens, alkoholisches Natriumalkoholat, erfolgt, gestaltet sich die Gewinnung der δ-Lactone und δ-Oxysäuren zu einer überaus einfachen und teilweise sehr glatt verlaufenden Operation. Wie neuere Versuche gezeigt haben, sind außer dem Phenylacetaldehyd auch andere Aldehyde, z. B. Isobutyraldehyd, zur Anlagerung an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone befähigt. Man darf daher erwarten, daß sich das vorstehende Verfahren zu einer allgemein anwendbaren und bequemen Methode zur Gewinnung von δ-Lactonen und δ-Oxysäuren entwickeln wird.

Diese Umlagerungen der 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde in die isomeren δ-Lactone stellen nichts anderes, als eine intramolekular verlaufende Cannizzarosche Reaktion dar. Die Untersuchungen von Claisen[1]), Titschenko[2]) u. a. haben es wahrscheinlich gemacht, daß die von Cannizzaro entdeckte Umwandlung der Aldehyde in gleiche Teile der zugehörigen Säure und des zugehörigen Alkohols in der Weise verläuft, daß zunächst durch einen einfachen, durch das Alkali ausgelösten Polymerisationsprozeß 2 Mol. Aldehyd zu einem Ester zusammentreten, der bei Verwendung wäßriger Alkalien in

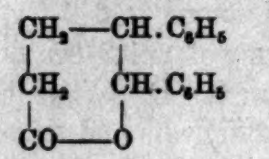
---

[1]) Ber. 20, 646 (1887).

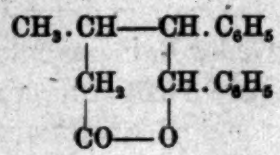
[2]) Chem. Centr. 1906, II, S. 1309, 1552; dies. Journ. [2] 86, 322 (1912); vgl. ferner Lieben, Monatsh. 22, 297 (1901); Pomeranz, ebenda 21, 389 (1900).

zweiter Phase der Verseifung unterliegt. Verläuft die Reaktion wie bei den 1,5-Dialdehyden und 1,5-Ketonaldehyden intramolekular, so entstehen naturgemäß cyclische Ester oder Lactone. Die Reaktion wird im Zusammenhang mit der ihr nahe verwandten Benzilsäureumlagerung in einer späteren Abhandlung eingehender besprochen. Aus den oben angeführten 1,5-Dialdehyden und 1,5-Ketonaldehyden wurden folgende δ-Lactone erhalten:

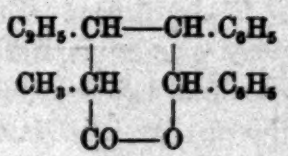
VIII



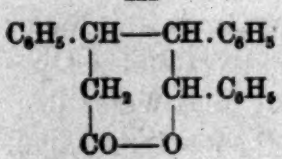
IX



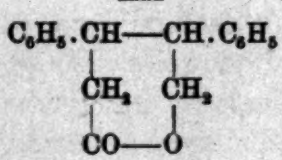
X



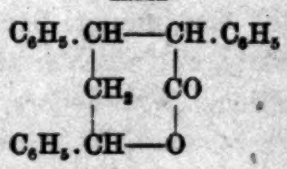
XI



XII

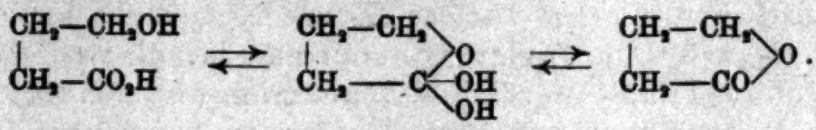


XIII



Hinsichtlich der Beständigkeit dieser δ-Lactone und der zugehörigen δ-Oxysäuren bestehen recht erhebliche Unterschiede. Allgemein ließ sich feststellen, daß die α-mono- und α,α-dialkylierten δ-Oxysäuren am beständigsten sind und sich verhältnismäßig langsam lactonisieren. In allen diesen Fällen gelang es leicht, die δ-Oxysäuren in reinem Zustande zu isolieren. Von den δ-Lactonen sind es ebenfalls die α-mono- und α,α-dialkylierten, die der Aufspaltung des Lactonringes den größten Widerstand entgegensetzen. Dies mag auf den ersten Blick überraschend erscheinen. Bedenkt man jedoch, daß die wechselseitige Umwandlung der Oxysäuren in die Lactone nichts anderes, als eine intramolekulare Esterifizierung und Verseifung darstellt, so ist es leicht verständlich, daß die bei diesen Reaktionen festgestellte Gesetzmäßigkeit, wonach die einem leicht veresterbaren Carboxyl entsprechende Estergruppe auch leicht verseifbar ist, auch auf die Bildung und Aufspaltung der Lactone Anwendung findet. Ähnlich wie die Esterbildung und Verseifung wird man danach auch die Bildung und Aufspaltung der Lactone nicht als eine einfache Wasserabspaltung

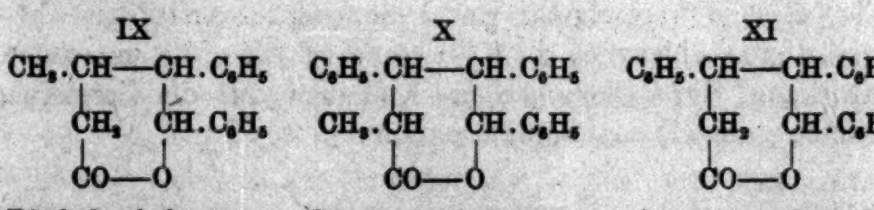
und -aufnahme, sondern als einen Anlagerungsprozeß in folgendem Sinne zu formulieren haben:[1])



Ich hoffe, demnächst zahlenmäßiges Beweismaterial für diese zunächst nur qualitativ festgestellte Gesetzmäßigkeit mitteilen zu können. Soviel läßt sich schon jetzt sagen, daß die von Hjelt[2]) aufgestellte Regel, wonach zunehmende Größe und Anzahl der Radikale die Stabilität der Lactone erhöhe und die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxysäuren begünstige, jedenfalls einer Einschränkung bedarf.

Die obigen Lactone treten fast ausnahmslos in verschiedenen stereoisomeren Formen auf, die unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien zum Teil mit überraschender Leichtigkeit ineinander übergehen. Vom α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton (X) wurden vier, vom β,γ,δ-Triphenylvalerolacton (XI) drei, vom β-Methyl-γ,δ-diphenylvalerolacton (IX) und α,β,δ-Triphenylvalerolacton (XIII) je zwei stereoisomere Formen isoliert. Das gleiche gilt auch für die oben erwähnten Oxydationsprodukte der 1,5-Ketonaldehyde und Lactone. Auch hier wurden zahlreiche, leicht ineinander umwandelbare stereoisomere Formen erhalten, wodurch die Konstitutionsaufklärung und die Ermittlung der einzelnen Zusammenhänge erheblich erschwert wurde.

Von den obigen δ-Lactonen erwiesen sich drei, und zwar die Lactone IX, X und XI, deren Formeln ich nochmals hierhersetze,



Diäthylcarbobenzonsäure — Dipropylcarbobenzonsäure — Amarsäureanhydrid

[1]) Vgl. Michael, dies. Journ. [2] 60, 338 (1899).
[2]) Ber. 29, 1855 (1896).

als seit langem bekannte Verbindungen, deren Konstitutionsformeln durch die vorliegende Untersuchung endgültig aufgeklärt werden. Die Lactone IX und X sind die sog. Diäthyl- und Dipropylcarbobenzonsäure, die von Limpricht und Schwanert[1]) bzw. Zagoumenny[2]) durch Erhitzen von Desoxybenzoin mit äthyl- bzw. propylalkoholischer Kalilauge erhalten wurden; XI ist das Lacton der von Zinin[3]) beim Erhitzen von Benzamaron (Benzylidenbisdesoxybenzoin) mit äthylalkoholischer Kalilauge entdeckten Amarsäure, das sog. Amarsäureanhydrid.

Der Reaktionsmechanismus der Bildung dieser Verbindungen ist jetzt klar. In erster Phase wird ein Teil des Äthyl- bzw. Propylalkohols zu Acet- bzw. Propionaldehyd oxydiert, wobei, wie experimentell nachgewiesen, die entsprechende Menge Desoxybenzoin zu Stilbenhydrat reduziert wird:[4])

$$CH_3.CH_2OH + \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = CH_3.CHO + \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CH(OH).C_6H_5 \end{matrix}.$$

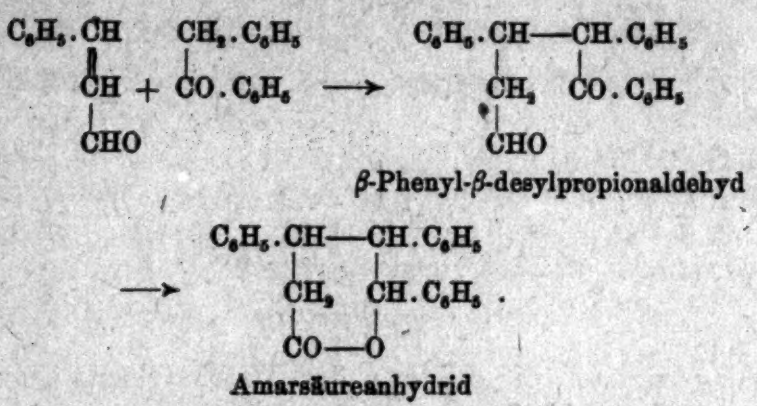
In zweiter Phase kondensieren sich bei der Synthese der Diäthylcarbobenzonsäure 2 Mol. Acetaldehyd, bei derjenigen der Dipropylcarbobenzonsäure 2 Mol. Propionaldehyd, bei der Bildung der Amarsäure endlich je 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd unter Wasserabspaltung zu den ungesättigten Aldehyden: Crotonaldehyd, α-Methyl-β-äthylacrolein und Zimtaldehyd, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5.CH{=}CH.CHO + H_2O.^5)$$

Nun vollzieht sich die in der vorliegenden Abhandlung nachgewiesene Vereinigung von Desoxybenzoin mit den α,β-ungesättigten Aldehyden zu 1,5-Ketonaldehyden, die unter der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge in die isomeren δ-Lactone umgelagert werden, z. B.:

---

[1]) Ann. Chem. 155, 66 (1870).
[2]) Ann. Chem. 184, 166 (1877).
[3]) Jahresber. 30, 812 (1877).
[4]) Anschütz u. Berns, Ann. Chem. 261, 299 (1891).
[5]) Peine, Ber. 17, 2117 (1884).



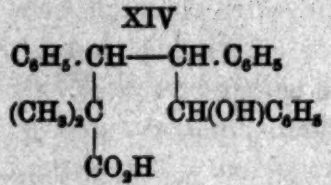
β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd

Amarsäureanhydrid

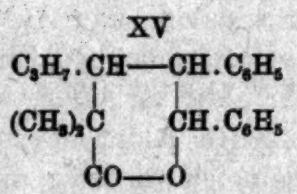
Die Formulierungen für die Bildung der Diäthyl- und Dipropylcarbobenzonsäure sind vollkommen analog.

Einige Schwierigkeit bereitete anfangs die Erklärung der Bildung der Dimethylamarsäure[1]) (XIV) und Diisobutylcarbobenzonsäure[2]) (XV)

XIV



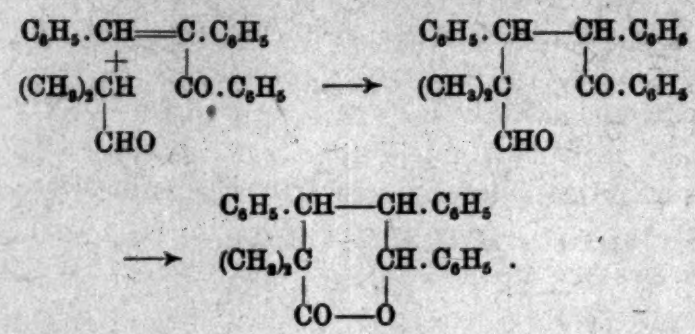
XV



beim Erhitzen von Benzamaron bzw. Desoxybenzoin mit isobutylalkoholischem Kali, da hier die Entstehung eines ungesättigten Aldehyds aus dem primär gebildeten Isobutyraldehyd unmöglich ist. Es ist schließlich gelungen, auch für diese Reaktionen eine befriedigende Erklärung zu finden auf Grund der Beobachtung, daß sich der Isobutyraldehyd mit überraschender Leichtigkeit mit α,β-ungesättigten Ketonen zu 1,5-Ketonaldehyden vereinigt. Man darf daher annehmen, daß bei der Bildung der Dimethylamarsäure das aus dem Benzamaron durch Abspaltung von Desoxybenzoin entstehende Benzylidendesoxybenzoin[3]) unter Anlagerung von 1 Mol. Isobutyraldehyd in den α,α-Dimethyl-β-phenyl-β-desylpropionaldehyd übergeht, der sich in zweiter Phase in der oben angegebenen Weise zum Lacton der Dimethylamarsäure isomerisiert:

---

[1]) Klingemann, Ann. Chem. 275, 69 (1893).
[2]) Zagoumenny, Ann. Chem. 184, 169 (1877).
[3]) Vgl. Klingemann, Ann. Chem. 275, 52 (1893).



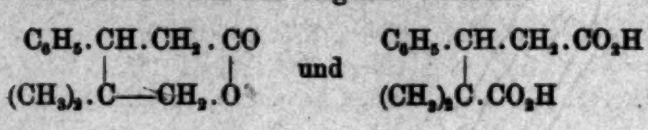
Analog verläuft die Bildung der Diisobutylcarbobenzonsäure unter Zwischenbildung von Isobutylidendesoxybenzoin.

Die Richtigkeit dieser Interpretation ergibt sich daraus, daß sich die Dimethylamarsäure leicht durch Kochen eines Gemisches von Benzylidendesoxybenzoin und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Natriummethylat bereiten läßt. Über diese und ähnliche Anlagerungen von Isobutyraldehyd an α,β-ungesättigte Ketone und Aldehyde, die, wie ich mich beim Benzylidenacetophenon und Zimtaldehyd[1]) überzeugt habe, durchweg sehr glatt verlaufen, werde ich später berichten. Ob auch die einfachen Aldehyde zu derartigen Anlagerungen befähigt sind, kann ich vorläufig nicht entscheiden. Ein Versuch, die Amarsäure durch Erwärmen von Benzylidendesoxybenzoin und Acetaldehyd mit Natriummethylatlösung zu gewinnen, schlug fehl. Andernfalls hätte man daran denken können, auch die Bildung der Amarsäure, Diäthyl- und Dipropylcarbobenzonsäure in diesem Sinne zu interpretieren.

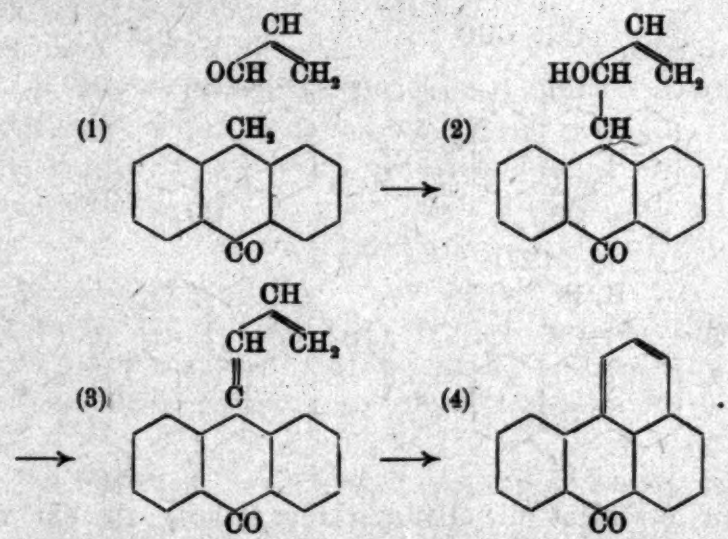
Die im vorstehenden beschriebene Fähigkeit der α,β-ungesättigten Aldehyde, sich unter geeigneten Bedingungen mit Verbindungen mit labiler CH_2-Gruppe unter Anlagerung an die Doppelbindung zu vereinigen, scheint mir eine neue Interpretation für den Verlauf der Benzanthronbildung, beim Erhitzen von Anthron mit Glycerin und Schwefelsäure nahezu-

---

[1]) Diese Reaktion ist bereits bekannt [Michel u. Spitzauer, Monatsh. 22, 1119 (1901)], wurde aber nicht richtig interpretiert. Das dort beschriebene Lacton und die aus diesem durch Oxydation entstehende Dicarbonsäure besitzen folgende Formeln:

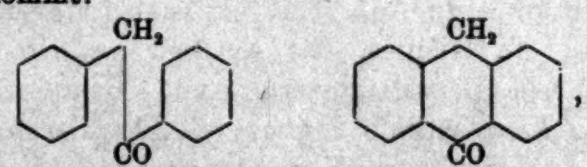


legen. Die bisherige Annahme[1]) über den Verlauf dieser Reaktion ging dahin, daß sich zunächst das aus Glycerin und Schwefelsäure entstehende Acrolein mit dem Anthron bzw. Anthranol über ein aldolartiges Additionsprodukt (2) zum Acrylidenanthron (3) kondensiert, das dann unter Verlust zweier Wasserstoffatome, die von dem dem Reaktionsgemisch zugesetzten Anthrachinon aufgenommen werden, in das Benzanthron (4) übergeht:



Ein derartiger Ringschluß unter H_2-Abspaltung erscheint unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen recht auffallend.

Bei der strukturellen Ähnlichkeit des Anthrons mit dem Desoxybenzoin, wie sie in folgender Gegenüberstellung zum Ausdruck kommt:

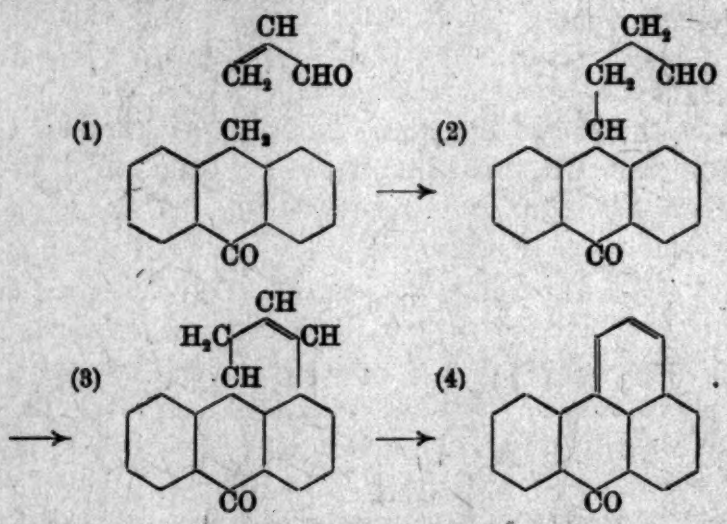


Desoxybenzoin Anthron

darf man eine ähnliche Reaktionsfähigkeit beider Verbindungen voraussetzen. Ich möchte daher auf Grund der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate annehmen, daß sich bei der Benzanthronbildung das aus Glycerin und Schwefelsäure entstehende Acrolein mit dem Anthron in gleicher Weise,

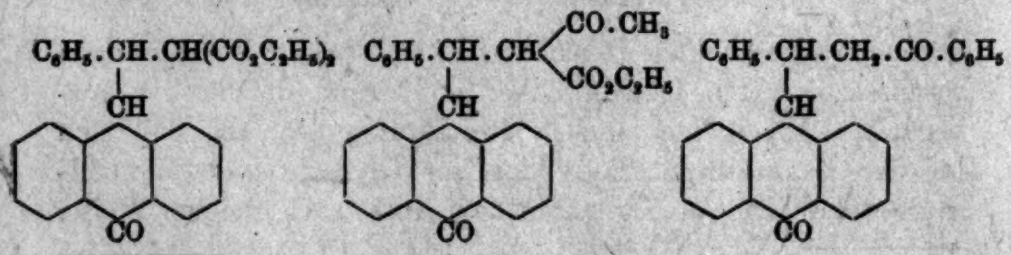
[1]) Bally u. Scholl, Ber. 44, 1656 (1911).

wie mit dem Desoxybenzoin nicht unter Wasserabspaltung, sondern durch einfache Anlagerung an die Doppelbindung vereinigt. Unter der Einwirkung der Schwefelsäure geht der entstandene β-Anthronylpropionaldehyd (2) unter Wasserabspaltung in ein Dihydrobenzanthron (3) über, das sich, wie alle Dihydrobenzolderivate, leicht unter Verlust von zwei H-Atomen zum Benzanthron (4) oxydiert:



Damit erscheint die Benzanthronsynthese als ein vollkommenes Gegenstück zur Skraupschen Chinolinsynthese, bei der auch nicht Acrylidenanil, sondern β-Anilidopropionaldehyd bzw. dessen Anil als Zwischenprodukt anzunehmen ist.[1])

Um die vorstehende Erklärung der Benzanthronbildung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich zunächst die Fähigkeit des Anthrons zu Additionsreaktionen untersucht. In der Tat war es ein leichtes, das Anthron an α,β-ungesättigte Säureester wie Benzalmalonester und Benzalacetessigester, sowie an α,β-ungesättigte Ketone wie Benzalacetophenon anzulagern. Die erhaltenen Verbindungen:



[1]) Blaise u. Maire, Chem. Centr. 1908, I, S. 175.

besitzen durchweg hervorragende Krystallisationsfähigkeit. Wie alle derartigen Anlagerungsprodukte zerfallen sie beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien leicht wieder in ihre Komponenten.

Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit dieser neuen Interpretation der Benzanthronbildung durch Darstellung von Homologen des Benzanthrons durch Kondensation von Anthron mit Homologen des Acroleins zu führen, ist mir bisher nicht gelungen, doch sind die Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen.

An der Ausarbeitung des speziellen Teiles der vorliegenden Arbeit beteiligten sich die Herren Hans Dott und Joseph Klinz.

Spezieller Teil.

A. Anlagerungen von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde.

(Mitbearbeitet von **Jos. Klinz.**)

I. Anlagerung von Desoxybenzoin an Zimtaldehyd.

β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd,

$$C_6H_5 . CH . CO . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

0,1472 g gaben 0,4519 CO_2 und 0,0828 H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	84,10	83,73 %
H	6,15	6,29 „ .

Die Konstitution des erhaltenen Additionsproduktes wird bewiesen durch die

Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds zur β-Phenyl-β-desylpropionsäure (Dehydroamarsäure),

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CO . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO_2H \end{array}$$

3 g β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer Auflösung von 2 g CrO_3 in möglichst wenig Wasser versetzt; man hält die Reaktionstemperatur auf 70°. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines Niederschlages, den man nach beendigter Oxydation und Erkalten des Eisessigs absaugt. Ausbeute 2,8 g. Mit gleicher Leichtigkeit vollzieht sich die Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure. Zu der heißen Lösung von 5 g β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd in 50 ccm Eisessig gibt man tropfenweise 10 ccm konzentrierte Salpetersäure. Nachdem aus der Lösung keine Stickoxyddämpfe mehr entweichen, erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Die β-Phenyl-β-desylpropionsäure scheidet sich teilweise noch in der Wärme ab. Nach völligem Erkalten saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol aus. Ausbeute 3,7 g.

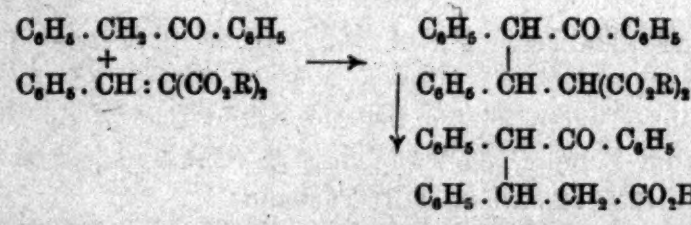
Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Säure in Gestalt eines fein krystallinischen Pulvers vom Schmp. 240 bis 241°. Sie bildet ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz und ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig praktisch unlöslich. Die β-Phenyl-β-desylpropionsäure ist bereits seit langem bekannt, ohne daß man allerdings ihre Konstitution erkannt hätte. Sie ist von Klingemann[1]) unter dem Namen β-Dehydroamarsäure als Oxydationsprodukt der von Zinin entdeckten Amarsäure (vgl. S. 241) beschrieben. Ein nach den Angaben von Klingemann dargestelltes Präparat ergab mit der durch

[1]) Ann. Chem. 275, 76 (1893).

Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds gewonnenen Säure keine Schmelzpunkserniedrigung. Die von Klingemann beschriebene, bei 173° schmelzende, stereoisomere Form der Dehydroamarsäure haben wir bei der Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds nicht beobachtet; vgl. S. 245.

Synthese der β-Phenyl-β-desylpropionsäure (Schmp. 240°) (β-Dehydroamarsäure).

Um die Konstitution der bei der Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds erhaltenen β-Phenyl-β-desylpropionsäure (β-Dehydroamarsäure) sicher zu beweisen, haben wir dieselbe durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzalmalonsäureester und darauffolgende Verseifung und Kohlensäureabspaltung dargestellt:



Eine Lösung von 5,4 g Benzalmalonsäuremethylester und 4,9 g Desoxybenzoin in 20 ccm Methylalkohol werden bei 15° mit 1—2 ccm Natriummethylallösung versetzt. Es findet eine geringe Temperatursteigerung statt, und die Lösung färbt sich gelb. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes, und die ganze Masse erstarrt zu einem Krystallbrei. Das Reaktionsprodukt wird abgesogen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 182,5—183°. Ausbeute 6,2 g.

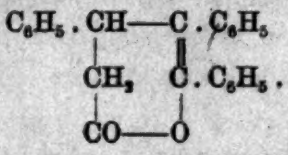
0,1668 g gaben 0,4582 CO_2 und 0,0876 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_5$:		Gefunden:
C	74,96	74,92 %
H	5,81	5,88 „ .

Zur Verseifung des Kondensationsproduktes werden 5 g desselben mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 30 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,53) am Rückflußkühler erhitzt. Wenn die Kohlensäureabspaltung beendigt ist, was etwa nach zweitägigem Erhitzen der Fall ist, verdünnt man mit

Wasser und saugt die abgeschiedene Säure ab. Ausbeute 3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigte die Säure den Schmp. 240—241° und ergab mit der durch Oxydation des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds gewonnenen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung. Damit ist die Kostitution des Anlagerungsproduktes von Desoxybenzoin an Zimtaldehyd und zugleich diejenige der Klingemannschen β-Dehydroamarsäure einwandfrei bewiesen.

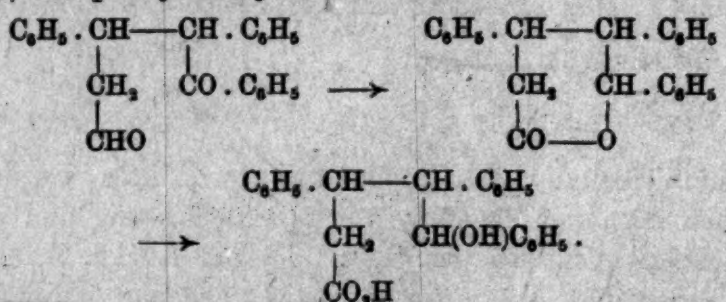
Das von Klingemann[1]) bei der Destillation der Dehydroamarsäure erhaltene sog. Dehydroamarsäureanhydrid vom Schmp. 129—130° besitzt demnach folgende Konstitution:



Durch alkalische Mittel wird es, ähnlich wie die von Thiele[2]) untersuchten Diphenylcrotonlactone und Angelikalactone unter Verschiebung der Doppelbindung in ein isomeres Lacton vom Schmp. 181° umgelagert. Eine genauere Untersuchung dieser Reaktion steht noch aus.

Umlagerung des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds in das β,γ,δ-Triphenylvalerolacton bzw. in die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure oder α-Amarsäure.

Wie im theoretischen Teil eingehend erörtert, wird der β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd bei der Behandlung mit alkoholischem Natriumalkoholat in das isomere β,γ,δ-Triphenylvalerolacton umgelagert. Bei der Verwendung wäßrig-alkoholischer Lauge entsteht unter Aufspaltung des Lactonringes die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure:



[1]) Ann. Chem. 275, 78 (1893). [2]) Ann. Chem. 319, 144 (1901).

4 g β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd wurden so lange mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 40 ccm wasserfreiem Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt, bis eine klare Lösung erzielt wurde, was nach etwa $1^1/_2$ Stunden der Fall war. Die rotgefärbte Lösung wird auf 15 ccm eingedampft, worauf sich beim Erkalten das β,γ,δ-Triphenylvalerolacton in schönen hexagonalen Nadeln abscheidet. Ausbeute 2,5 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigäther erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 140,5—141°.

0,1468 g gaben 0,4522 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	84,10	84,01 %
H	6,15	6,42 „ .

Um zu zeigen, daß in der erhaltenen Verbindung tatsächlich ein Lacton vorliegt, wurde eine abgewogene Menge in alkoholischer Lösung mit n/10-Natronlauge titriert. Es zeigte sich die für die Lactone charakteristische Erscheinung, indem die Lauge erst beim Erwärmen und nach längerer Zeit entsprechend der Aufspaltung des Lactonringes verbraucht wurde.

0,1889 g verbrauchten 5,72 ccm n/10 NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:		Gefunden:
Äquiv.	328,2	330,1 .

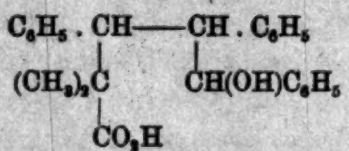
Umlagerung des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds mit alkoholischer Kalilauge: 5 g β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd werden mit einer Auflösung von 10 g Ätzkali in 50 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man verdünnt die schwach rötlich gefärbte Lösung mit Wasser, säuert vorsichtig bis zur eben mineralsauren Reaktion an und saugt den sich abscheidenden, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag ab. Ausbeute 5 g. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure in Gestalt farbloser Nadeln, die bei 140 bis 145° unter Umwandlung in das Lacton schmelzen. Sie enthält 1 Mol Krystallwasser.

0,1566 g gaben 0,4343 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3 + H_2O$:		Gefunden:
C	75,78	75,64 %
H	6,64	6,91 „ .

Die Umwandlung des β-Phenyl-β-desylpropionaldehyds in die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure vollzieht sich annähernd mit der gleichen Ausbeute, aber erheblich schneller beim Erwärmen. Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen ist die Umwandlung nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt.

Die β,γ,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure und das β,γ,δ-Triphenylvalerolacton sind, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, identisch mit den von Zinin[1]) unter den Namen Amarsäure und Amarsäureanhydrid beschriebenen Verbindungen. Er erhielt dieselben beim Kochen von Benzamaron (Benzylidenbisdesoxybenzoin) mit äthylalkoholischer Natronlauge. Später wurde die Amarsäure von Klingemann[2]) durch Erhitzen eines Gemisches von Benzaldehyd und Desoxybenzoin mit äthylalkoholischem Kali erhalten und eingehend untersucht. Durch die vorliegenden Untersuchungen, insbesondere durch die Synthese der bei der Oxydation der Amarsäure entstehenden Dehydroamarsäure (β-Phenyl-β-desylpropionsäure), ist ihre Konstitution endgültig sichergestellt. Die von Zinin durch Kochen von Benzamaron mit isobutylalkoholischem Natron gewonnene Dimethylamarsäure (Isobutylamarsäure) ist nunmehr als α,α-Dimethyl-β,γ,δ-triphenyl-δ-oxyvaleriansäure von folgender Konstitutionsformel



anzusprechen. Hiermit steht die im allgemeinen Teil erwähnte Synthese der Dimethylamarsäure durch Erwärmen eines Gemisches von Benzylidendesoxybenzoin und Isobutyraldehyd mit Natriummethylatlösung im Einklang.

Wir werden in folgendem den von Zinin für die β,γ,δ-Triphenylvaleriansäure eingeführten Namen Amarsäure bei-

[1]) Jahresber. 30, 818 (1877). [2]) Ann. Chem. 275, 50 (1893).

behalten, das Amarsäureanhydrid jedoch auf Grund der jetzt festgestellten Lactonnatur folgerichtig als Amarsäurelacton bezeichnen. Zur Unterscheidung von den gleich zu beschreibenden stereoisomeren Formen der Amarsäure bezeichnen wir die Zininsche Amarsäure vom Schmp. 140—145° mit dem Lacton, Schmp. 141°, als α-Amarsäure.

Reduktion der β-Phenyl-β-desylpropionsäure (Schmp. 241°): β-Amarsäure.

Da die β-Phenyl-β-desylpropionsäure (β-Dehydroamarsäure) die der α-Amarsäure entsprechende Ketonsäure darstellt, war zu erwarten, daß sich die α-Amarsäure leicht durch Reduktion der β-Phenyl-β-desylpropionsäure erhalten lassen würde.

5 g β-Phenyl-β-desylpropionsäure werden in der Wärme in 150 ccm n/10-Natronlauge gelöst und mit 800 ccm Wasser verdünnt. In diese Lösung werden nach und nach unter Turbinieren 70 g $2^1/_2$prozent. Natriumamalgam eingetragen. Nachdem alles Amalgam verbraucht ist (etwa nach 10 Stunden), fällt man die entstandene Säure mit Salzsäure aus. Da die Amarsäure selbst infolge ihrer großen Neigung, unter Wasserabspaltung in das Lacton überzugehen, nicht ganz leicht in reinem Zustande erhalten werden kann, wird die abgesogene und getrocknete Säure (4,7 g) zur Umwandlung in das Lacton so lange im Vakuum erhitzt, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Die rasch erstarrende Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält durchsichtige, prismatische Krystallnadeln, welche in ihrem Aussehen dem α-Amarsäurelacton gleichen, aber wesentlich höher, nämlich bis 168—170° schmelzen. Auch ist die Substanz wesentlich schwerer löslich. Daß es sich bei dieser Verbindung um eine isomere Form des α-Amarsäurelactons handelt, zeigt die folgende Analyse und Titration:

I. 0,1407 g gaben 0,4342 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
II. 0,1936 g verbrauchten 5,84 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,10	84,16	— %
H	6,14	6,08	— „
Äquiv.	328,2	—	331,5 .

Wir bezeichnen die Verbindung als β-Amarsäurelacton. Zur Darstellung der β-Amarsäure löst man das reine β-Amarsäurelacton in alkoholischer Kalilauge und fällt die Säure nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter Essigsäure aus. Aus 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, erhält man die β-Amarsäure in feinen Nadeln, die sich in verdünnter Natronlauge leicht auflösen. Die an der Luft getrocknete β-Amarsäure spaltet bei 156° Wasser ab unter Umwandlung in das β-Amarsäurelacton. Die Analyse und Titration zeigen, daß die β-Amarsäure im Gegensatz zur α-Amarsäure ohne Krystallwasser krystallisiert.

I. 0,1639 g gaben 0,4785 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.
II. 0,1579 g verbrauchten 4,54 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	79,73	79,62	— %
H	6,41	6,67	— „
Äquiv.	346,2	—	347,8 .

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert die β-Amarsäure in guter Ausbeute die ursprüngliche β-Phenyl-β-desylpropionsäure vom Schmp. 240—241° (β-Dehydroamarsäure) zurück. Die Verschiedenheit der α- und β-Amarsäure beruht also nur auf einer verschiedenen Gruppierung der Atome bzw. Radikale an dem mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom.

Einwirkung von Mineralsäuren auf α-Amarsäurelacton: γ-Amarsäure.

Klingemann[1]) erhielt beim Erhitzen von α-Amarsäurelacton mit 25 prozent. alkoholischer Schwefelsäure auf 100° eine Verbindung vom Schmp. 168°, für die er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_2$ ermittelte. Die von Klingemann mitgeteilten physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung deckten sich so auffallend mit den von uns am β-Amarsäurelacton beobachteten, daß wir die Identität dieser beiden Verbindungen für wahrscheinlich hielten. Wir stellten daher die Verbindung nach den Angaben von Klingemann

[1]) A. a. O. S. 73.

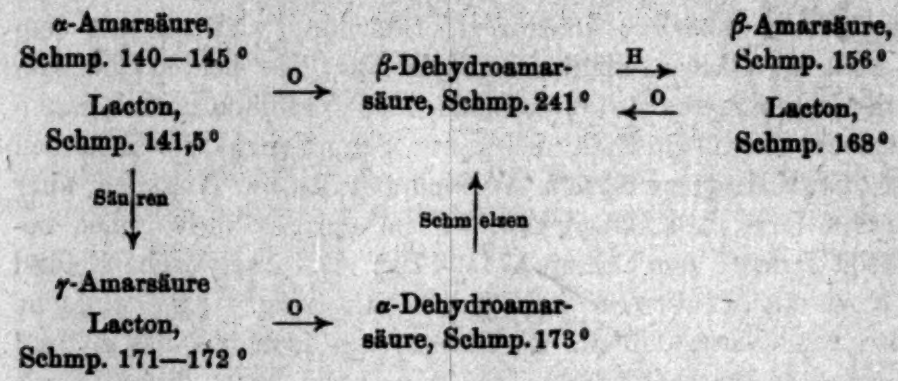
dar, fanden aber zu unserer Überraschung, daß sie mit dem β-Amarsäurelacton nicht identisch ist. Die beiden für sich nahezu gleich (ca. 170°) schmelzenden Verbindungen ergaben gemischt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Wir fanden für die Klingemannsche Verbindung, dessen Angaben über Krystallform, Löslichkeit usw. wir im übrigen vollkommen bestätigt fanden, den Schmp. 171—172°. Der analytische Befund Klingemanns erwies sich jedoch als irrig. Eine einfache Titration zeigte, daß die Verbindung ein Isomeres des α- und β-Amarsäurelactons darstellt. Wir bezeichnen dasselbe als γ-Amarsäurelacton.

0,2970 g verbrauchten 8,99 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:		Gefunden:
Äquiv.	328,2	330,4 .

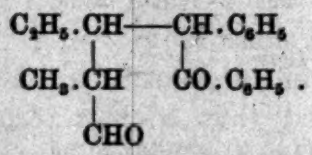
Die Oxydation des γ-Amarsäurelactons mit Chromsäure in Eisessig führte zu einer isomeren β-Phenyl-β-desylpropionsäure, die aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 173° krystallisiert. Sie ist weit leichter löslich als die oben beschriebene β-Phenyl-β-desylpropionsäure vom Schmp. 240 bis 241°; wie diese liefert sie ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz. Beim Schmelzen wandelt sich die niedriger schmelzende Säure in die höher schmelzende um. Klingemann erhielt die gleiche Säure, von ihm als α-Dehydroamarsäure bezeichnet, neben der höher schmelzenden β-Dehydroamarsäure bei der Oxydation des α-Amarsäurelactons mit Chromsäure in Eisessiglösung. Diese auffallende Erscheinung, daß eine einheitliche Verbindung bei der Oxydation ein Gemisch zweier stereoisomerer Säuren liefert, erklärt sich nun sehr einfach dadurch, daß ein Teil des α-Amarsäurelactons durch die Chromsäure vor eintretender Oxydation in das γ-Amarsäurelacton umgelagert wird. Die Umlagerung findet nämlich, wie wir feststellten, zum Teil schon beim kurzen Erhitzen von α-Amarsäurelacton mit Eisessig–Schwefelsäure oder Eisessig–Salpetersäure statt. In Übereinstimmung hiermit entsteht bei der Oxydation der α-Amarsäure mit Kaliumpermanganat nur die hochschmelzende β-Dehydroamarsäure.

Folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Zusammenhänge der verschiedenen stereoisomeren Formen der Amarsäure und Dehydroamarsäure:

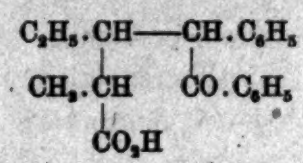


II. Anlagerung von Desoxybenzoin an α-Methyl-β-äthylacrolein.

α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd,

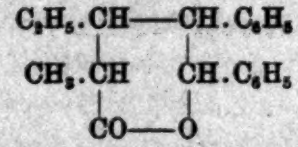


Eine Auflösung von 9,8 g Desoxybenzoin und 10 g α-Methyl-β-äthylacrolein in 30 ccm Methylalkohol wird so weit abgekühlt, bis sich das Desoxybenzoin gerade auszuscheiden beginnt. Hierauf fügt man einige Tropfen Natriummethylatlösung hinzu. Die Farbe der Lösung schlägt in goldgelb um, und die eintretende Reaktion macht sich durch Temperatursteigerung bemerkbar. Man hält die Temperatur während 2 Stunden auf 10—15°. Alsdann ist alles Desoxybenzoin verbraucht, was man daran erkennt, daß sich auch beim starken Abkühlen kein Desoxybenzoin mehr abscheidet. Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und das überschüssige α-Methyl-β-äthylacrolein mit Wasserdampf abdestilliert. Es hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes, zähflüssiges Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei einem Versuche, das Öl im Vakuum zu destillieren, trat völlige Zersetzung ein. Auf eine Reindarstellung des α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyds mußte daher verzichtet werden. Daß das Öl zum größten Teil aus dem genannten Aldehyd besteht, ergibt sich aus dem Resultate der Oxydation. Hierbei entsteht in guter Ausbeute die α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure



vom Schmp. 141,5—143°, die weiter unten im Anschluß an die Oxydation der α-Dipropylcarbobenzonsäure eingehend besprochen wird.

Umlagerung des α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyds in das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton (α-Dipropylcarbobenzonsäure),



Die Umlagerung des α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyds in das isomere α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton unter der Einwirkung von Alkalien verläuft leicht und glatt. Versetzt man eine konzentrierte methylalkoholische Lösung des Aldehyds mit einigen ccm Natriummethylatlösung und läßt das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 30—40° stehen, so scheidet sich bei Erkalten das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton aus der alkalischen Lösung in schönen Krystallnadeln ab. Zur Darstellung des Lactons ist es nicht notwendig, den α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd zu isolieren. Man kann vielmehr die Kondensation von Desoxybenzoin mit α-Methyl-β-äthylacrolein so leiten, daß man direkt das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton erhält.

Zu einer auf 30—40° erwärmten Lösung von 9,8 g Desoxybenzoin und 10 g α-Methyl-β-äthylacrolein in 30 ccm Methylalkohol fügt man innerhalb 10—15 Minuten eine Auflösung von 0,5 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol. Man hält die Reaktionstemperatur etwa eine Stunde auf 30—40° und läßt dann erkalten. Beim Abkühlen beginnt die Abscheidung des α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolactons in schönen, fächerartigen Nadeln, deren Menge sich bei längerem Stehen rasch vermehrt. Nach 3 Tagen wird der Niederschlag abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält große, flache Nadeln vom Schmp. 152°. Ausbeute 10,3 g, entsprechend

78% der Theorie. In kleinen Mengen läßt sich das Lacton im Vakuum unzersetzt destillieren, Siedep.$_{16}$ 248—249°.

0,1851 g gaben 0,5541 g CO_2 und 0,1246 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	81,58	81,64 %
H	7,54	7,53 „ .

Das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton ist unlöslich in wäßrigen Alkalien. Da das Lacton nur schwer aufgespalten wird, läßt es sich auch in der Siedehitze nicht direkt mit Lauge titrieren. Eine Bestimmung seines Äquivalentgewichtes läßt sich jedoch ausführen, wenn man das Lacton in alkoholischer Lösung mit überschüssiger n/10-Natronlauge versetzt, $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und den Überschuß der Lauge mit n/10-Säure zurücktitriert.[1])

I. 0,2371 g verbrauchten 8,45 ccm n/10-NaOH.
II. 0,1885 g „ 6,55 „ „
III. 0,2597 g „ 8,92 „ „

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
Äquiv.	294,2	280,3	287,8	291,1 .

Die dem α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton entsprechende Oxysäure läßt sich leicht durch Auflösen des Lactons in überschüssiger alkoholischer Natronlauge und vorsichtige Fällung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Säure krystallisiert aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, prismatischen Nadeln, die bei 136—137° unter Aufschäumen schmelzen.

0,2064 g verbrauchten 6,44 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_3$:		Gefunden:
Äquiv.	312,2	320,5 .

Die Säure ist leicht löslich in Ammoniak und liefert ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz.

---

[1]) Wir haben bei der Titration der in dieser Arbeit untersuchten Lactone und Oxysäuren häufig beobachtet, daß sich eine neutrale, alkoholische, mit Phenolphtalein versetzte Lösung der Alkalisalze der Oxysäuren, die in der Kälte farblos ist, beim Erwärmen mehr oder weniger stark rot färbt, indem unter Abspaltung von freiem Alkali eine teilweise Lactonbildung eintritt. Dieser Umstand ist bei der Titration der Lactone und Oxysäuren zu beachten. Vgl. hierzu Guyot, Bull. soc. chim. [3] 17, 971 (1897).

Wie schon im theoretischen Teil hervorgehoben, ist das α-Methyl-β-äthyl-γ,δ-diphenylvalerolacton identisch mit der von Zagoumenny[1]) durch Erhitzen von Desoxybenzoin mit propylalkoholischer Kalilauge auf 150° erhaltenen, und als Dipropylcarbobenzonsäure bezeichneten Verbindung. Zagoumenny beschreibt zwei isomere Formen der Dipropylcarbobenzonsäure, welche bei der genannten Reaktion nebeneinander entstehen, eine schwer lösliche, in Nadeln krystallisierende Form vom Schmp. 139° und eine leicht lösliche, in durchsichtigen, oktaedrischen Krystallen auftretende Form vom Schmp. 90°. Bei der Wiederholung der Zagoumennyschen Versuche konnten wir zunächst mit Leichtigkeit feststellen, daß die bei 139° schmelzende Dipropylcarbobenzonsäure Zagoumennys ein Gemisch der niedrig schmelzenden Form mit der durch Umlagerung des α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyds erhaltenen Dipropylcarbobenzonsäure vom Schmp. 152° darstellt. Wir bezeichnen diese Säure zum Unterschied von den weiter unten beschriebenen Isomeren als α-Dipropylcarbobenzonsäure. Die niedrig schmelzende, leicht lösliche β-Form entsteht nur in geringer Menge. Wir fanden den Schmelzpunkt derselben bei 92—93°. Da diese Form bei der Umlagerung des α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyds nicht entsteht, lag die Vermutung nahe, daß dieselbe erst sekundär durch Umlagerung aus der α-Form durch das Erhitzen mit der alkoholischen Kalilauge hervorgegangen sei. Wir haben daher reine α-Dipropylcarbobenzonsäure vom Schmp. 152° längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge auf 160° erhitzt und konnten nun in der Tat mit Leichtigkeit aus dem Reaktionsgemisch die von Zagoumenny beschriebene β-Dipropylcarbobenzonsäure vom Schmp. 92—93° isolieren.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 g α-Dipropylcarbobenzonsäure (Schmp. 152°) werden mit einer Auflösung von 5 g Ätzkali in 50 ccm Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag wird abgesogen und getrocknet. Die Krystalle

[1]) Ann. Chem. 184, 166 (1877).

werden hierauf mit 5 ccm Äther gut verrieben, abgesogen und 3—4 mal mit Äther nachgewaschen. Hierbei geht etwa die Hälfte in Lösung. Der zurückbleibende Anteil zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 152°, ist also unveränderte α-Dipropylcarbobenzonsäure. Die ätherische Lösung, welche die leichter löslichen Anteile enthält, läßt man langsam verdunsten, wobei sich drei verschiedene Krystallformen abscheiden: 1. große, flache Nadeln von unveränderter α-Dipropylcarbobenzonsäure; 2. feine pilzähnliche Nädelchen; 3. dicke durchsichtige prismatische Krystalle von oktaedrischem Habitus. Letztere werden mechanisch ausgelesen. Durch Wiederholung der Operation lassen sich noch weitere Mengen der durchsichtigen, oktaedrischen Krystalle gewinnen. Zur Reinigung werden letztere in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und die kalte Lösung mit wenig Petroläther vermischt. Beim Stehen scheiden sich prachtvoll ausgebildete, durchsichtige Prismen aus, die bei 92—93° schmelzen und mit der Zagoumennyschen β-Dipropylcarbobenzonsäure identisch sind. Die β-Dipropylcarbobenzonsäure zeigt in auffälligem Maße die Erscheinung des Dimorphismus. Krystallisiert man die durchsichtigen Prismen aus niedrig siedendem Petroläther um, in dem sie schwer löslich sind, so scheiden sich aus der warmen, gesättigten Lösung ausschließlich feine, pilzartige Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 95—96° liegt. Durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von wenig Petroläther lassen sich die Nadeln wieder in die durchsichtigen Prismen zurückverwandeln. Von den nadelförmigen, bei 95 bis 96° schmelzenden Krystallen wurde eine Analyse und Titration ausgeführt.

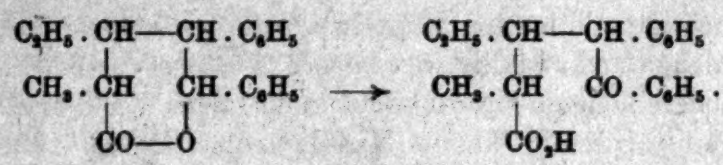
I. 0,1465 g gaben 0,4363 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
II. 0,1734 g verbrauchten 6,00 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	81,58	81,22	— %
H	7,54	7,61	— „
Äquiv.	294,2	—	289 .

Oxydation der α- und β-Dipropylcarbobenzonsäure.

Um nähere Aufschlüsse über das Verhältnis der beiden stereoisomeren Formen der Dipropylcarbobenzonsäure zuein-

ander zu erhalten, wurden beide der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterworfen. Hierbei entstehen zwei verschiedene, zweifellos stereoisomere α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäuren:



Die α- und β-Dipropylcarbobenzonsäure stehen zueinander also in einem anderen Verhältnis als die α- und β-Amarsäure, da bei diesen die Isomerie bei der Oxydation verschwindet. Die α-Dipropylcarbobenzonsäure liefert bei der Oxydation die gleiche Ketonsäure, die auch aus dem α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd erhalten wurde.

Zu einer Auflösung von 4 g α-Dipropylcarbobenzonsäure in 40 ccm Eisessig fügt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4 g Chromsäure. Die Oxydation erfolgt langsam. Man hält die Temperatur auf 70—80° bis die Chromsäure nahezu verbraucht ist. Den letzten Rest entfernt man durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Nach dem Erkalten verdünnt man mit viel Wasser und nimmt die sich abscheidende Säure mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Chromverbindungen wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, und hierauf die Säure mit Sodalösung aufgenommen. Aus der Sodalösung wird durch verdünnte Schwefelsäure die α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure als weißes, krystallinisches Pulver gefällt. Ausbeute 2,6 g. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig. Durch Krystallisation aus verdünntem Eisessig erhält man feine Nadeln vom Schmp. 141—143°. Zur Analyse wird die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet, da sie hartnäckig geringe Mengen von Eisessig zurückhält.

I. 0,1480 g gaben 0,4193 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.
II. 0,2018 g verbrauchten 6,45 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	77,40	77,27	— %
H	7,15	7,10	— „
Äquiv.	310,2	—	312,9.

Versetzt man eine Auflösung der α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure in Ammoniak mit Natronlauge, so scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz zunächst ölig ab. Nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, verwandelt es sich in prächtig schillernde Blättchen, die sich aus verdünnter Natronlauge umkrystallisieren lassen. Die aus diesem Natriumsalz abgeschiedene Säure bildet nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig kleine Nadeln vom Schmp. 169—171°. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Umlagerung in eine stereoisomere Form der α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure unter der Einwirkung der Natronlauge, analog wie wir sie bei der β-Desylbuttersäure (S. 255) beobachtet haben. Die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete keine eingehende Untersuchung.

Die Oxydation der β-Dipropylcarbobenzonsäure vom Schmp. 92—93° wurde in der gleichen Weise ausgeführt. Aus 2,5 g angewandter Substanz wurden 2,2 g einer α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure erhalten, die aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 184,5—185° krystallisiert. Sie ist in allen Lösungsmitteln weit schwerer löslich, als die isomeren Säuren vom Schmp. 141—143° und 169—171°. Sie liefert ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches, öliges Natriumsalz.

I. 0,1726 g gaben 0,4880 g CO_2 und 0,1133 g H_2O.
II. 0,1970 g verbrauchten 6,32 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	77,40	77,11	— %
H	7,15	7,34	— „
Äquiv.	310,2	—	311,7 .

Reduktion der α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure vom Schmp. 141—143°.

γ- und δ-Dipropylcarbobenzonsäure.

Die durch Oxydation der α-Dipropylcarbobenzonsäure erhaltene α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure (Schmp. 141—143°) liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam nicht die ursprüngliche α-Dipropylcarbobenzonsäure zurück. Es entstehen vielmehr zwei neue stereoisomere Lactone, die wir als γ- und

δ-Dipropylcarbobenzonsäure bezeichnen. Die Verhältnisse liegen hier also wesentlich komplizierter, als bei der Amarsäure.

5 g α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, auf 200 ccm verdünnt und unter Turbinieren innerhalb 3—4 Stunden mit 70 g $2^1/_2$proz. Natriumamalgam versetzt. Wenn alles Amalgam verbraucht ist, gießt man vom Quecksilber ab und versetzt mit überschüssiger Salzsäure. Die entstandene Oxysäure scheidet sich zunächst ölig ab. Um sie in das Lacton überzuführen, genügt es, das Reaktionsgemisch, zweckmäßig nach Zusatz von 10 bis 20 ccm Äther, über Nacht stehen zu lassen. Der jetzt krystallinisch gewordene Niederschlag wird in Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung, zur Entfernung unangegriffener Ketonsäure, mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterbleibt das entstandene Lacton als farbloses, krystallinisches Pulver. Ausbeute 5 g. Zur Trennung der beiden isomeren Lactone wird die fein pulverisierte Masse mit 50 ccm niedrig siedendem Petroläther ausgekocht. Aus der auf 10 ccm eingedampften petrolätherischen Lösung scheidet sich die γ-Dipropylcarbobenzonsäure in Form feiner, pilzartiger Nädelchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 82 bis 84° schmelzen.

I. 0,1335 g gaben 0,3984 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.
II. 0,1918 g verbrauchten 6,61 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	81,58	81,39	— %
H	7,54	7,69	— „
Äquiv.	294,2	—	290,2 .

Der in Petroläther unlösliche Teil wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die δ-Dipropylcarbobenzonsäure in Form großer, feiner Nadeln, die bei 130° erweichen und bei 134° schmelzen.

I. 0,1619 g gaben 0,4831 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.
II. 0,3711 g verbrauchten 12,67 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	81,58	81,38	— %
H	7,54	7,66	— „
Äquiv.	294,2	—	297,6 .

III. Anlagerung von Desoxybenzoin an Crotonaldehyd.

β-Desylbutyraldehyd,

$$CH_3 . CH . CH_2 . CHO$$
$$\quad\quad\quad

α-Dipropylcarbobenzonsäure angegebenen Weise. Die Ausbeute an β-Desyl-n-buttersäure beträgt 6 g. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff erhält man die β-Desylbuttersäure in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 134—136°. Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser.

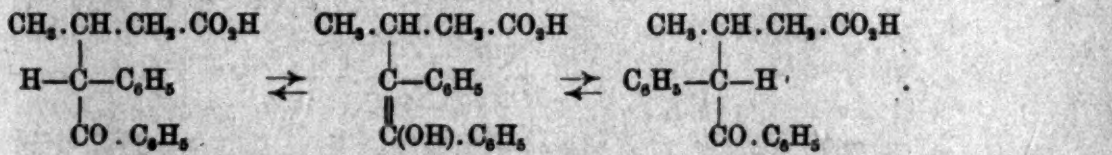
I. 0,2177 g gaben 0,6091 g CO_2 und 0,1285 g H_2O.
II. 0,2360 g verbrauchten 8,34 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	76,56	76,31	— %
H	6,43	6,60	— „
Äquiv.	282,1	—	283 .

Mit der β-Desylbuttersäure ist vielleicht die Verbindung vom Schmp. 120° identisch, die Anschütz und Berns[1]) bei der Oxydation der Diäthylcarbobenzonsäure mit Salpetersäure isoliert haben.

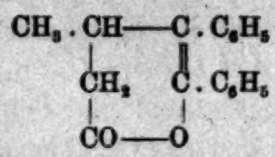
Durch Einwirkung von Alkalien wird die β-Desylbuttersäure vom Schmp. 134—136° leicht in eine isomere bei 153,5—154,5° schmelzende Säure umgelagert. Die Umlagerung erfolgt schon beim Erwärmen mit 2prozent. Natronlauge auf 50—60°. Die erhaltene isomere β-Desylbuttersäure ist identisch mit der weiter unten beschriebenen, bei der Oxydation der β-Diäthylcarbobenzonsäure erhaltenen Säure.

Bei der bekannten Neigung des Desoxybenzoins zur Enolisation läßt sich diese auffallend leichte Umlagerung der β-Desylbuttersäure durch Alkalien, die wir in ähnlicher Weise auch bei der α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure beobachteten, durch folgendes Schema veranschaulichen[2]):



Bei der Destillation geht die β-Desylbuttersäure unter Abspaltung von Wasser in das ungesättigte Lacton

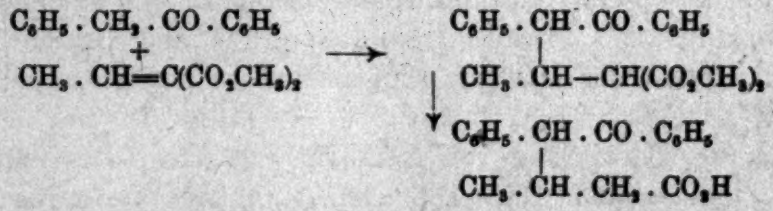
[1]) Ann. Chem. 261, 302 (1891).
[2]) l-Benzoin wird durch Alkalien rasch racemisiert; Wren, Chem. Centr. 1909, II, S. 2006; vgl. ferner Rothe, Ber. 47, 843 (1914); Aschan, Ann. Chem. 387, 15 (1912).



über. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen von rhombischem Habitus. Schmp. 104—106°.

Synthese der β-Desyl-n-buttersäure.

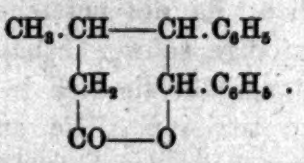
Die Synthese der β-Desylbuttersäure erfolgte analog derjenigen der β-Phenyl-β-desylpropionsäure durch Anlagerung von Desoxybenzoin und Äthylidenmalonester und darauffolgende Verseifung und CO_2-Abspaltung:



Zu einer Auflösung von 19,8 g Desoxybenzoin und 17 g Äthylidenmalonsäuremethylester (Siedep.$_{14}$ 98°) in 50 ccm Methylalkohol fügt man bei Zimmertemperatur tropfenweise 3 ccm konzentrierte Natriummethylatlösung. Die Reaktion verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Nach mehrstündigem Stehen verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und nimmt das sich abscheidende Öl mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Anlagerungsprodukt von Desoxybenzoin an Äthylidenmalonsäureester als dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ausbeute 35 g. Es wurde ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit 200 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,53) unter Zusatz von 25 ccm Eisessig verseift. Nach 20stündigem Kochen ist die Verseifung und Kohlensäureabspaltung beendigt. Man verdünnt mit viel Wasser und reinigt die sich ölig abscheidende Säure durch Ausschütteln mit Äther, Aufnehmen mit Sodalösung und Ausfällung. Auf diese Weise erhält man die β-Desylbuttersäure als farblosen krystallinischen Niederschlag in einer Ausbeute von 18 g. Sie erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit der durch

Oxydation des β-Desyl-n-butyraldehyds gewonnenen Säure vom Schmp. 134—136°.

Umlagerung des β-Desyl-n-butyraldehyds in das β-Methyl-γ,δ-diphenylvalerolacton (α-Diäthylcarbobenzonsäure),



Die Auflösung von 13 g rohem β-Desylbutyraldehyd in 100 ccm Methylalkohol versetzt man bei Zimmertemperatur allmählich mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 5 ccm Wasser. Die anfäglich klare, gelbrote Lösung scheidet nach einiger Zeit geringe Mengen eines zähen, roten Öles ab, das wahrscheinlich aus Polymerisationsprodukten des Aldehyds besteht. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, und die alkalische Lösung, welche die entstandene β-Methyl-γ,δ-diphenyl-δ-oxyvaleriansäure enthält, so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis der Äther vollkommen farblos erscheint. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scheidet sich die Oxysäure ölig ab, erstarrt aber nach längerem Stehen unter Umwandlung in das Lacton krystallinisch. Die Ausbeute beträgt 6,3 g, d. h. 47% der Theorie, berechnet auf das angewandte Desoxybenzoin. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das β-Methyl-γ,δ-diphenylvalerolacton in Form feiner, weicher Nadeln vom Schmp. 103—104°.

Das Lacton ist identisch mit der von Limpricht und Schwanert[1]) beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit äthylalkoholischem Kali entdeckten und von Zagoumenny[2]) mit dem Namen Diäthylcarbobenzonsäure belegten Verbindung. Die Diäthylcarbobenzonsäure — wir bezeichnen sie zum Unterschied von der weiter unten beschriebenen stereoisomeren Form als α-Diäthylcarbobenzonsäure — wurde späterhin eingehend

[1]) Ann. Chem. 155, 66 (1870).
[2]) Ann. Chem. 184, 163 (1877).

von Anschütz[1]) und seinen Mitarbeitern untersucht, ohne daß es ihnen jedoch gelang, die Konstitution derselben aufzuklären. Der Beschreibung der Säure ist nichts weiter hinzuzufügen, als das Verhalten gegen Alkali. In wenig verdünnter Natronlauge geht die α-Diäthylcarbobenzonsäure langsam unter Öffnung des Lactonringes in Lösung, in konzentrierter Säure ist sie scheinbar unlöslich, da die entstehende Oxysäure ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz bildet. In alkoholischer Lösung läßt sie sich in der Siedehitze direkt mit n/10-Natronlauge titrieren. Die zugesetzte Natronlauge wird allmählich entsprechend der Aufspaltung des Lactonringes verbraucht.

0,1625 g verbrauchten 6,06 ccm n/10-NaOH.

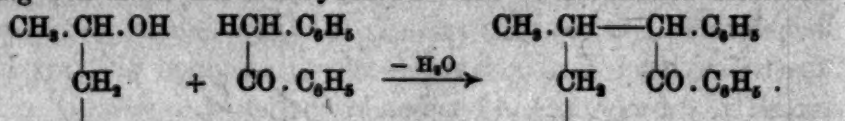
Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:		Gefunden:
Äquiv.	266,1	268.

Bei der Oxydation in Eisessiglösung liefert die α-Diäthylcarbobenzonsäure in guter Ausbeute die oben beschriebene β-Desyl-n-buttersäure vom Schmp. 134—136°. Aus 9 g α-Diäthylcarbobenzonsäure wurden 6,2 g reine Ketonsäure erhalten.

Reduktion der β-Desyl-n-buttersäure vom Schmp. 134—136°: β-Diäthylcarbobenzonsäure.

Bei der Reduktion der β-Desyl-n-buttersäure vom Schmp. 134—136° entsteht eine neue stereoisomere Form der Diäthyl-

[1]) Anschütz u. Berns, Ber. 20, 1392 (1887); Ann. Chem. 261, 298 (1891); Anschütz u. Motschmann, Ann. Chem. 407, 93 (1915). Schon Anschütz und Motschmann haben angenommen, daß der β-Desylbutyraldehyd als Zwischenprodukt bei der Bildung der Diäthylcarbobenzonsäure auftritt. Nach ihrer Ansicht soll derselbe durch Vereinigung von Aldol mit Desoxybenzoin unter Wasseraustritt entstehen:



Wir halten diese Erklärung für wenig wahrscheinlich, da anzunehmen ist, daß das entstehende Aldol bei der eingehaltenen Reaktionstemperatur von 150° sofort unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd übergehen wird.

carbobenzonsäure, die wir als β-Diäthylcarbobenzonsäure bezeichnen. Die Reduktion wurde in analoger Weise, wie bei der α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure beschrieben, ausgeführt. Aus 4 g β-Desylbuttersäure wurden 3,7 g β-Diäthylcarbobenzonsäure erhalten. Durch Krystallisation aus Alkohol, in dem sie weit schwerer löslich ist als die α-Form, erhält man sie in feinen Nadeln vom Schmp. 144—146°. Sie gleicht äußerlich und in ihrem chemischen Verhalten vollkommen der α-Diäthylcarbobenzonsäure.

I. 0,1675 g gaben 0,4969 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.
II. 0,1418 g verbrauchten 5,34 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	81,16	80,91	— %
H	6,82	7,03	— „
Äquiv.	266,1	—	265,5 .

Bei der Oxydation der β-Diäthylcarbobenzonsäure mit Chromsäure in Eisessig wird auffallenderweise nicht die ursprüngliche β-Desylbuttersäure vom Schmp. 134—136° zurückgebildet. Man erhält vielmehr eine stereoisomere Form der β-Desylbuttersäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 153,5—154,5° bildet.

0,1562 g verbrauchten 5,52 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$:	Gefunden:
Äquiv. 282,1	283 .

Diese auf den ersten Blick überraschende Beobachtung erhält dadurch eine befriedigende Erklärung, daß, wie wir gesehen haben, die β-Desylbuttersäure vom Schmp. 134—136° durch Alkalien auffallend leicht in eben diese stereoisomere Form vom Schmp. 153,5—154,5° umgelagert wird. Die β-Diäthylcarbobenzonsäure ist also nicht das Reduktionsprodukt der ursprünglich angewandten β-Desylbuttersäure, sondern der durch Umlagerung derselben durch das alkalische Reduktionsmittel entstandenen stereoisomeren Säure.

Isodiäthylcarbobenzonsäure.

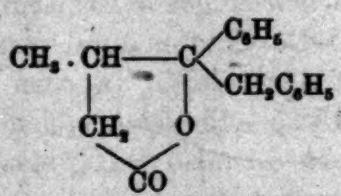
Wesentlich verschieden von den beiden oben beschriebenen Formen der Diäthylcarbobenzonsäure ist ein drittes Isomeres

dieser Säure, das von Limpricht und Schwanert[1]) beim Erhitzen der α-Diäthylcarbobenzonsäure mit rauchender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Zu der gleichen Verbindung gelangten Anschütz und Berns[2]) beim Kochen der α-Diäthylcarbobenzonsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Sie bezeichneten dieselbe als Isodiäthylcarbobenzonsäure. Die Isodiäthylcarbobenzonsäure ist schon äußerlich, wie auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen von der α- und β-Diäthylcarbobenzonsäure recht verschieden. Aus Alkohol bildet sie durchsichtige prismatische Krystalle vom Schmp. 134—136°. Wie wir festgestellt haben, liegt in dieser Verbindung ebenfalls ein Lacton vor, doch ist dasselbe sehr viel schwerer aufspaltbar, als die beiden oben beschriebenen Formen der Diäthylcarbobenzonsäure. Eine direkte Titration läßt sich auch in der Siedehitze nicht ausführen. Dagegen läßt sich das Äquivalentgewicht durch Auflösen in siedender, alkoholischer Natronlauge und Zurücktitrieren des Überschusses mit Salzsäure ermitteln:

0,1269 g verbrauchten 4,84 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$:	Gefunden:
Äquiv. 266,1	262,2.

Von Chromsäure in Eisessig wird die Isodiäthylcarbobenzonsäure auch beim Kochen nicht angegriffen. Das Lactonsauerstoffatom ist also zweifellos tertiär gebunden. Wir halten hiernach für die Isodiäthylcarbobenzonsäure folgende Konstitutionsformel



für die wahrscheinlichste. Ihre Entstehung aus der Diäthylcarbobenzonsäure durch aufeinanderfolgende Abspaltung und Anlagerung von Wasser ist leicht verständlich.

---

[1]) Ann. Chem. 155, 67 (1870).
[2]) Ann. Chem. 261, 301 (1891).

IV. Anlagerung von Desoxybenzoin an Acrolein.

β-Desylpropionaldehyd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2.CHO \end{array}$$

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 9,8 g Desoxybenzoin und 7 g Acrolein in 50 ccm Methylalkohol fügt man einige Tropfen Natriummethylatlösung. Die Reaktion setzt sofort unter intensiver Wärmeentwicklung ein, so daß die Temperatur trotz starker äußerer Kühlung auf 25—30° steigt. Das ausgeschiedene Desoxybenzoin geht fast augenblicklich in Lösung. Nach beendeter Reaktion, d. h. wenn keine Temperatursteigerung mehr bemerkbar ist, säuert man mit verdünnter Essigsäure an und treibt das unangegriffene Acrolein mit Wasserdampf über. Das zurückbleibende, hellgelb gefärbte Öl (15 g), das zum größten Teil aus dem entstandenen β-Desylpropionaldehyd besteht, konnte nicht weiter gereinigt werden. Den Beweis für das Vorliegen des Aldehyds bildet die

Oxydation des β-Desylpropionaldehyds zur β-Desylpropionsäure,

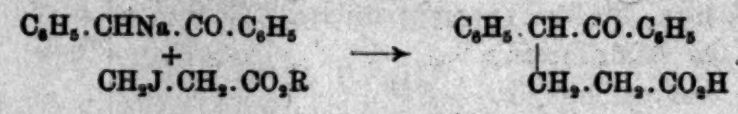
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{array}$$

15 g des rohen β-Desylpropionaldehyds werden in 20 ccm Eisessig gelöst und bei 40—50° in der früher angegebenen Weise mit 6 g Chromsäure oxydiert. Man erhält die β-Desylpropionsäure in Form eines rasch erstarrenden Öles in einer Ausbeute von 5,5 g. Es entspricht dies einer Ausbeute von 41%, bezogen auf das ursprünglich zur Darstellung des β-Desylpropionaldehyds angewandte Desoxybenzoin. Die β-Desylpropionsäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Am besten krystallisiert man sie aus sehr viel heißem Wasser um, aus dem man die Säure in langen, glänzenden Nadeln erhält, die bei 133—134° schmelzen.

0,2718 g verbrauchten 10,22 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:		Gefunden:
Äquiv.	268,1	266.

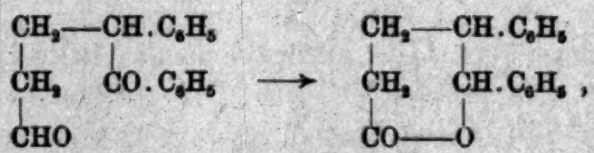
Die β-Desylpropionsäure wurde bereits von Knoevenagel[1]) durch Umsetzung von Natriumdesoxybenzoin mit β-Jodpropionsäureester und Verseifung erhalten:



Knoevenagel fand den Schmelzpunkt bei 136°.

Versuche zur Umlagerung des β-Desylpropionaldehyds in das γ,δ-Diphenylvalerolacton.

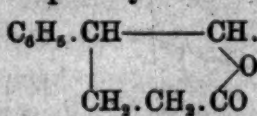
Die Versuche, den β-Desylpropionaldehyd in gleicher Weise wie die oben beschriebenen δ-Ketonaldehyde durch Behandlung mit Alkalien in das isomere γ,δ-Diphenylvalerolacton umzulagern,



blieben bisher trotz mannigfacher Versuche ohne entscheidenden Erfolg. Es wurden stets nur so geringe Mengen an Oxysäure bzw. Lacton erhalten, daß eine eindeutige Charakterisierung nicht gelang. Der größte Teil des β-Desylpropionaldehyds verwandelt sich unter dem Einfluß des Alkalis in ein zähflüssiges, neutrales Öl, das wahrscheinlich aus Polymerisationsprodukten des Aldehyds besteht.[2]) In geringem Maße zeigte sich die gleiche Erscheinung bereits beim β-Desyl-n-butyraldehyd.

Reduktion der β-Desylpropionsäure.

γ,δ-Diphenylvalerolacton,



Um das γ,δ-Diphenylvalerolacton, dessen Entstehung wir bei der Einwirkung von Alkali auf den β-Desylpropionaldehyd erwarteten, kennen zu lernen, haben wir dasselbe durch Reduktion

---

[1]) Ber. 21, 1351 (1888).

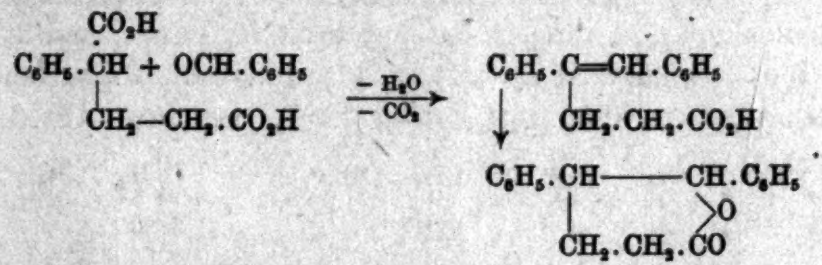
[2]) Vgl. die vergeblichen Versuche zur Umwandlung des Succindialdehyds in Butyrolacton, Harries, Ber. 34, 1489 (1901).

der β-Desylpropionsäure dargestellt. Die Reduktion, die in der früher angegebenen Weise mit Natriumamalgam ausgeführt wurde, begegnete keinen Schwierigkeiten. Wir erhielten das γ,δ-Diphenylvalerolacton in quantitativer Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in Form feiner Nadeln vom Schmp. 113—114°.

I. 0,1269 g gaben 0,3765 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.
II. 0,1688 g verbrauchten 6,6 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	80,91	80,91	— %
H	6,40	6,62	— „
Äquiv.	252,1	—	255,8 .

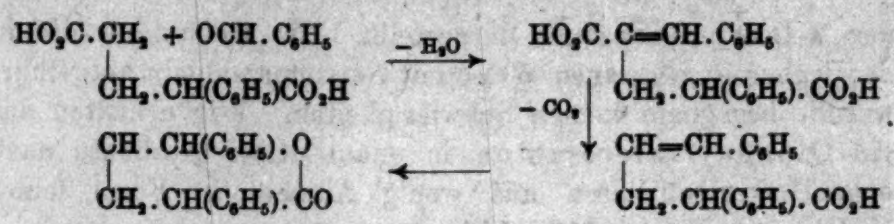
Ein γ,δ-Diphenylvalerolacton ist in der Literatur bereits beschrieben. Es wurde von Fichter und Merckens[1]) durch Kondensation von α-Phenylglutarsäure mit Benzaldehyd unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 erhalten. Die Reaktion verläuft nach Fichter und Merckens folgendermaßen:



Das von Fichter und Merckens beschriebene γ,δ-Diphenylvalerolacton (Schmp. 59—60°) ist mit dem von uns erhaltenen nicht identisch. Abgesehen davon, daß es sich um zwei stereoisomere Formen derselben Verbindung handeln kann, bleibt immerhin noch die Möglichkeit einer verschiedenen Struktur der beiden Verbindungen bestehen. Fichter und Merckens geben für das von ihnen erhaltene Diphenylvalerolacton keinen Konstitutionsbeweis. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Kondensation von Benzaldehyd mit α-Phenylglutarsäure nach folgendem Schema zu einem γ,δ-Diphenylvalerolacton führt:

---

[1]) Ber. 34, 4177 (1901).



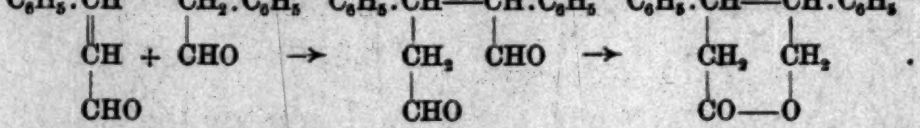
Wir haben keine Versuche zur Aufklärung dieser Frage unternommen.

B. Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone.

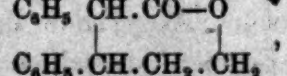
(Mitbearbeitet von **Hans Dott.**)

I. Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Zimtaldehyd.

Wir haben bei den folgenden Versuchen darauf verzichtet, das primäre Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Zimtaldehyd, den α,β-Diphenylglutardialdehyd, zu isolieren, denselben vielmehr sofort durch Behandlung mit alkoholischer Natriummethylatlösung in das gut krystallisierende, und daher leichter zu reinigende β,γ-Diphenylvalerolacton umgelagert:

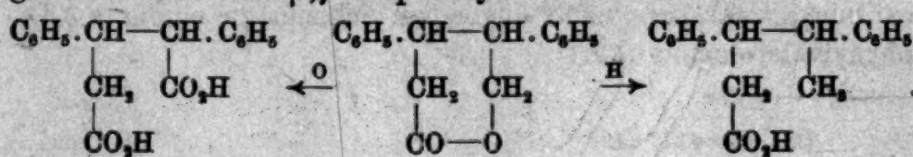


Die Reaktion verläuft praktisch ausschließlich in der angegebenen Richtung. Das α,β-Diphenylvalerolacton,

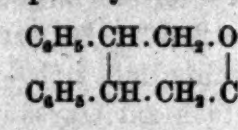


dessen Bildung a priori ebensogut möglich erscheint, entsteht, wenn überhaupt, nur in verschwindendem Maße.

Den Konstitutionsbeweis für das β,γ-Diphenylvalerolacton erbrachten wir durch seine Überführung in die α,β-Diphenylglutarsäure und β,γ-Diphenyl-n-valeriansäure:



β,γ-Diphenylvalerolacton,



Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 13 g Zimtaldehyd und 15 g Phenylacetaldehyd in 50 ccm Methylalkohol fügt man von einer aus 3 g Natrium und 40 ccm Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung zunächst einige Tropfen bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb und die Temperatur steigt langsam auf 10°. Durch Kühlung hält man die Temperatur zwischen 5 und 10°. Nach 4 Stunden, wenn der Geruch nach Phenylacetaldehyd vollständig verschwunden ist, wird der Rest der Natriummethylatlösung hinzugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann die inzwischen dunkelbraun gefärbte Lösung $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Hierdurch wird das ursprüngliche Anlagerungsprodukt, der α,β-Diphenylglutardialdehyd, in das β,γ-Diphenylvalerolacton umgewandelt. Die alkoholische Lösung wird heiß mit viel Wasser verdünnt und so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis der Äther farblos erscheint. Die wäßrig-alkalische Lösung, welche jetzt die aus dem Lacton durch Aufspaltung entstandene β,γ-Diphenyl-δ-oxyvaleriansäure enthält, wird mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Man läßt die ätherische Lösung über Nacht stehen, wobei durch die in den Äther übergegangene Salzsäure die β,γ-Diphenyl-δ-oxyvaleriansäure in das β,γ-Diphenylvalerolacton zurückverwandelt wird. Der ätherischen Lösung werden hierauf durch Ausschütteln mit Sodalösung die nicht zur Lactonbildung befähigten, sauren Anteile entzogen. Der Äther wird getrocknet und größtenteils abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich das β,γ-Diphenylvalerolacton krystallinisch ab. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 18% der Theorie.

Das β,γ-Diphenylvalerolacton ist löslich in heißem Äther und Alkohol, leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in durchsichtigen prismatischen Krystallen,

aus Benzol–Petroläther in breiten Nadeln, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Dasselbe entweicht bereits beim Liegen an der Luft. Schmp. 123—123,5°. In der Siedehitze läßt sich das β,γ-Diphenylvalerolacton mit n/10-Natronlauge titrieren. Die Aufspaltung des Lactons zur Oxysäure verläuft wesentlich langsamer, wie bei dem weiter oben beschriebenen γ,δ-Diphenylvalerolacton.

I. 0,1776 g gaben 0,5285 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.
II. 0,3451 g verbrauchten 13,38 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	80,91	81,16	— %
H	6,40	6,66	— „
Äquiv.	252,1	—	257,9 .

Beim Aufarbeiten der bei der Krystallisation des β,γ-Diphenylvalerolactons aus Benzol–Petroläther entfallenden Mutterlaugen wurde eine geringe Menge einer in glänzenden, rhombischen Blättchen krystallisierenden Verbindung erhalten, die im Gegensatz zum β,γ-Diphenylvalerolacton kein Krystallbenzol enthält. Schmp. 134—136°. Möglicherweise liegt in dieser Verbindung das α,β-Diphenylvalerolacton vor, dessen Entstehung bei der Umlagerung des α,β-Diphenylglutardialdehyds, wie weiter oben auseinandergesetzt, ebenfalls erwartet werden konnte. Die geringe Substanzmenge gestattete jedoch keine eingehendere Untersuchung.

Oxydation des β,γ-Diphenylvalerolactons zur α,β-Diphenylglutarsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \end{array}$$

4 g β,γ-Diphenylvalerolacton werden in etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge unter Erwärmen gelöst, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die klare Lösung wird mit einer Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt, und die schon in der Kälte einsetzende Oxydation durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Durch Alkoholzusatz wird der geringe Überschuß von Kalium-

permanganat entfernt, vom Braunstein abfiltriert, und im Filtrat die entstandene Säure mit Salzsäure gefällt. Durch Krystallisation aus wenig Alkohol gewinnt man die α,β-Diphenylglutarsäure in kleinen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 203—204°.

I. 0,1553 g gaben 0,4082 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.
II. 0,1536 g verbrauchten 10,73 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	71,80	71,69	— %
H	5,68	6,08	— „
Äquiv.	142,1	—	143,2 .

Der in üblicher Weise gewonnene α,β-Diphenylglutarsäuremethylester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 84—85°.

0,1206 g gaben 0,3200 g CO_2 und 0,0720 g H_2O

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	73,04	72,36 %
H	6,46	6,68 „ .

Bei der Schmelzpunktsbestimmung der α,β-Diphenylglutarsäure beobachtet man, daß die erstarrte krystallinische Schmelze einen wesentlich höheren Schmelzpunkt, zwischen 215 und 224°, zeigt. Es beruht dies auf einer teilweisen Umwandlung der α,β-Diphenylglutarsäure in eine andere stereoisomere Form. Durch längeres Schmelzen einer größeren Substanzmenge und Krystallisation der glasig erstarrten Schmelze aus Alkohol gewinnt man die stereoisomere Form der α,β-Diphenylglutarsäure in Form feiner Nädelchen. Der Schmelzpunkt dieser α,β-Diphenylglutarsäure ist wenig zur Charakterisierung geeignet. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens werden Schmelzpunkte zwischen 215 und 232° erhalten. Je schneller man erhitzt, um so höher liegt der Schmelzpunkt. Durch Eintauchen in ein auf 235° vorgeheiztes Bad erhält man den Schmp. 231—232°. Offenbar geht die α,β-Diphenylglutarsäure beim langsamen Erhitzen teilweise in das Anhydrid über. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen nicht krystallinisch.

Besser geeignet zur Charakterisierung ist der aus dieser Säure dargestellte α,β-Diphenylglutarsäuremethylester.

Derselbe krystallisiert aus Alkohol, in dem er sehr viel schwerer löslich ist, als der isomere Ester vom Schmp. 85°, in schönen durchsichtigen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 143°.

0,1526 g gaben 0,4074 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	73,04	72,81 %
H	6,46	6,08 „ .

Der Diäthylester schmilzt nach der Krystallisation aus Alkohol bei 93—94°.

Die letztere Form der α,β-Diphenylglutarsäure ist in der Literatur bereits beschrieben. Borsche[1]) erhielt dieselbe durch Verseifung ihres Diäthylesters, den er durch Anlagerung von Phenylessigsäureäthylester an Zimtsäureäthylester gewann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ + \\ C_6H_5.CH{=}CH.CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \end{array}.$$

Avery und Dole[2]) stellten die Säure in ähnlicher Weise durch Anlagerung von Benzylcyanid an Zimtsäureester und Verseifung des Additionsproduktes dar. Ersterer gibt den Schmelzpunkt der α,β-Diphenylglutarsäure zu 230—231°, letztere zu 223—224° an. Der Schmelzpunkt des Diäthylesters wurde von Borsche bei 92—93° gefunden.

Wir haben die α,β-Diphenylglutarsäure nach den Angaben von Borsche, allerdings unter Verwendung der Methylester, dargestellt und konnten die vollkommene Identität mit der von uns erhaltenen Säure feststellen. In geringer Menge scheint sich bei dieser Reaktion auch die niedriger schmelzende Form der α,β-Diphenylglutarsäure zu bilden. Jedenfalls erhielten wir aus den Mutterlaugen der Darstellung der α,β-Diphenylglutarsäure vom Schmp. 231° eine geringe Menge einer niedriger schmelzenden Säure, die einen in Alkohol leicht löslichen Methylester vom Schmp. 73—75° lieferte. Die vollständige Reinigung scheiterte an der geringen Substanzmenge. Für die Entstehung der beiden möglichen stereoisomeren Formen des

[1]) Ber. 42, 4496 (1909).
[2]) Chem. Centr. 1908, I, S. 1777.

α,β-Diphenylglutarsäureesters bei der Anlagerung von Phenylessigester an Zimtester spricht auch der Umstand, daß der Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen α,β-Diphenylglutarsäuremethylesters stets etwa 7° niedriger gefunden wurde, als wir ihn an dem durch Esterifizierung der reinen α,β-Diphenylglutarsäure vom Schmp. 231° erhaltenen Methylester beobachteten.

Reduktion des β,γ-Diphenylvalerolactons zur β,γ-Diphenyl-n-valeriansäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \end{array}$$

Die Oxydation des Lactons zur α,β-Diphenylglutarsäure gestattet nicht, eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formulierungen eines α,β- oder β,γ-Diphenylvalerolactons zu treffen. Wir haben daher das Lacton der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unterworfen, wobei je nach der Konstitution des Lactons α,β- oder β,γ-Diphenyl-n-valeriansäure entstehen mußte.

4 g Diphenylvalerolacton werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 2 g rotem Phosphor 6 Stunden im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Die in üblicher Weise isolierte Säure erwies sich stark jodhaltig. Sie wurde daher mit Zinkstaub und Eisessig unter Zusatz von etwas Platinchloridlösung reduziert. Die so erhaltene jodfreie Diphenylvaleriansäure bildet ein farbloses, äußerst zähflüssiges Öl, das unter 20 mm Druck bei etwa 235° unzersetzt destilliert. Erst nach wochenlangem Stehen erstarrte die Säure teilweise krystallinisch. Durch Verreiben mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin und Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel gewinnt man die Diphenylvaleriansäure in Form glänzender prismatischer Nadeln vom Schmp. 109°. Die Säure ist in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich. Sie liefert wie alle diese Verbindungen ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz.

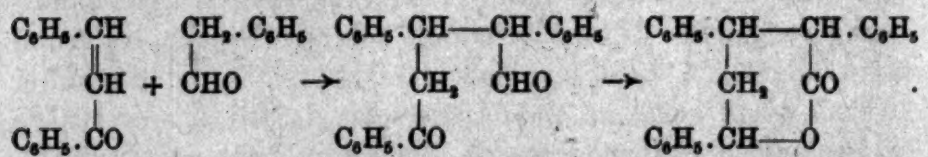
I. 0,3084 g gaben 0,8886 g CO_2 und 0,1963 g H_2O.
II. 0,2332 g verbrauchten 9,01 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	80,27	80,41	— %
H	7,14	7,12	— „
Äquiv.	254,1	—	258,8 .

Von den beiden in Frage kommenden Diphenylvaleriansäuren, der α,β- und β,γ-Diphenylvaleriansäure, ist die erstere in ihren beiden stereoisomeren Formen, Schmp. 152 und 178°, bekannt.[1]) Da die von uns erhaltene Säure mit diesen beiden α,β-Diphenylvaleriansäuren nicht identisch ist, bleibt für sie nur die Formel einer β,γ-Diphenylvaleriansäure übrig. Damit ist für das aus dem α,β-Diphenylglutardialdehyd entstehende Lacton die Formulierung als β,γ-Diphenylvalerolacton bewiesen.

II. Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Benzylidenacetophenon.

Auch bei dieser Reaktion haben wir über das primäre Produkt der Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Benzylidenacetophenon, den α,β,δ-Triphenyl-δ-keto-n-valeraldehyd, hinweg gearbeitet, da sich seine Trennung von den gleichzeitig entstehenden Polymerisationsprodukten des Phenylacetaldehyds als unmöglich erwies. Die Umlagerung des Ketonaldehyds in das α,β,δ-Triphenylvalerolacton durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumalkoholat verläuft auch in diesem Falle recht glatt:



Im Gegensatz zu den Oxysäuren der bisher beschriebenen Lactone erwies sich die α,β,δ-Triphenyl-δ-oxy-n-valeriansäure recht beständig und infolge ihrer Löslichkeitsverhältnisse und vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit zur Isolierung sehr geeignet. Wir haben daher die Arbeitsweise gegenüber derjenigen bei den bisher beschriebenen Versuchen etwas abgeändert.

---

[1]) Kohler, Chem. Centr. 1906, II, S. 47.

α,β,δ-Triphenyl-δ-oxy-n-valeriansäure,

$$C_6H_5.CH.CO_2H$$
$$C_6H_5.CH.CH_2.CH(OH)C_6H_5$$

Zu einer auf 0° abgekühlten Auflösung von 10,5 g Benzylidenacetophenon und 7 g Phenylacetaldehyd in 25 ccm Methylalkohol fügt man allmählich eine aus 2 g Natrium und 25 ccm Methylalkohol bereitete Natriummethylatlösung hinzu. Das anfangs auskrystallisierende Benzylidenacetophenon geht allmählich wieder in Lösung. Nach Zugabe des gesamten Methylats läßt man das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und erwärmt es hierauf einige Stunden auf 70°. Die anfänglich gelbe Lösung färbt sich hierbei intensiv blutrot. Nach Zusatz von viel Wasser werden der alkalischen Lösung die nicht sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Aus der alkalischen, vom Äther befreiten Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure als rasch erstarrendes Öl gefällt. Ausbeute 6 g, entsprechend etwa 30% der Theorie. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Eisessig, unlöslich in Petroläther. Durch Krystallisation aus wenig Alkohol oder aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 143—143,5°. Die Säure liefert ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz.

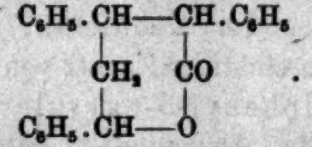
I. 0,1474 g gaben 0,4293 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.
II. 0,1965 g verbrauchten 5,62 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	79,73	79,43	— %
H	6,41	7,02	— „
Äquiv.	346,2	—	348,8 .

Aus der ätherischen, von der α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure befreiten Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Äthers ein Gemisch zweier Substanzen ab, die sich durch Krystallisation aus Eisessig leicht voneinander trennen lassen. Die Verbindungen stehen anscheinend zu dem Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzylidenacetophenon in naher Beziehung. Beim Erhitzen zersetzen sich beide unter Abspaltung von Phenylacetaldehyd, in konzentrierter Schwefel-

säure lösen sie sich mit karmoisinroter Farbe. Sehr auffallend ist das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegenüber alkoholischem Kali. Beim Erwärmen mit diesem Reagens entsteht eine tief blutrote Lösung, die sich beim Schütteln mit Luft ziemlich rasch entfärbt. Beim Erwärmen tritt die Färbung wieder auf. Die gleiche eigenartige Reaktion beobachtet man auch, wenn man ein Gemisch von Phenylacetaldehyd mit Benzylidenacetophenon, Cinnamylidenacetophenon, Dibenzalaceton und ähnlichen Verbindungen mit alkoholischer Kalilauge erwärmt. Über die Konstitution dieser beiden Verbindungen, die übrigens trotz ihres ähnlichen Verhaltens nicht isomer sind, können wir noch keine sicheren Angaben machen. Anscheinend gehören sie in die Klasse der Pyranole.

α,β,δ-Triphenylvalerolacton,

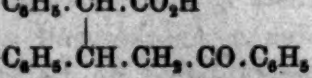


Zur Überführung in das α,β,δ-Triphenylvalerolacton wird die Oxysäure im Vakuum auf 150° erwärmt, bis das gesamte Wasser abdestilliert ist. Das Lacton krystallisiert aus Alkohol in haarfeinen, verfilzten Nadeln, aus Eisessig in breiten, zu Rosetten vereinigten Nadeln. Schmp. 138—139°. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigäther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

I. 0,1788 g gaben 0,5501 g CO_2 und 0,1061 g H_2O.
II. 0,1961 g verbrauchten 6,01 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,10	83,91	— %
H	6,14	6,64	— „
Äquiv.	328,2	—	326,3 .

Oxydation der α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure zur α,β,δ-Triphenyl-δ-keto-n-valeriansäure,



Die Oxydation der α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure zur α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure verläuft weder mit Chrom-

säure noch mit Kaliumpermanganat besonders glatt. Es bleibt stets ein erheblicher Teil der Oxysäure unverändert, während ein entsprechender Teil derselben weitgehend zu Benzil und Benzoesäure abgebaut wird.

4 g α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure werden in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung auf 110 ccm verdünnt und bei 40° portionsweise mit einer Auflösung von 2,5 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 2 Stunden ist alles Kaliumpermanganat verbraucht. Man filtriert vom Manganschlamm ab, entfernt aus dem Filtrat alle nicht sauren Produkte durch Ausschütteln mit Äther und fällt die Säuren mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die erhaltene Säure besteht zum größten Teil aus unveränderter Oxysäure, von der die entstandene Ketonsäure infolge ihrer ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht getrennt werden kann. Leicht gelingt jedoch die Isolierung der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure, wenn man das Säuregemisch durch Kochen mit 10 prozent. methylalkoholischer Salzsäure esterifiziert. Beim Erkalten, unter Umständen sogar schon während des Erhitzens, scheidet sich der außerordentlich schwer lösliche Methylester der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure in feinen Nadeln ab. Durch Krystallisation aus viel Alkohol erhält man ihn in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 157—158°. Ausbeute 0,5 g.

0,1394 g gaben 0,4076 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	80,41	79,74 %
H	6,19	6,27 „ .

Durch Verseifen des Methylesters gewinnt man die α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure als voluminöses, wenig krystallisationsfähiges Pulver. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Aus verdünntem Alkohol oder Eisessig scheidet sich die Säure in kleinen verfilzten Nadeln ab, aus Chloroform erhält man hübsche, seidenglänzende, weiche Nadeln, die auffallenderweise $1^1/_2$ Mol. Krystallchloroform enthalten. Das Chloroform entweicht leicht beim Erwärmen, zum Teil anscheinend schon beim Liegen an der

Luft, da die Chloroformbestimmung etwas zu niedrige Werte ergab. Auch das Ergebnis der Titration der chloroformhaltigen Säure deutet darauf hin.

I. 2,0205 g verloren im Vakuum bei 100—120° 0,6541 g $CHCl_3$.
II. 0,2602 g verbrauchten 5,01 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3 + 1^1/_2 CHCl_3$:	Gefunden: I.	II.
$CHCl_3$	34,22	32,37	— %
Äquiv.	523,2	—	507,5 .

Die vom Chloroform befreite α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure schmilzt bei 186—187°. Das in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz bildet wollige Nadeln.

I. 0,1401 g gaben 0,4101 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
II. 0,2314 g verbrauchten 6,74 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	80,20	79,83	— %
H	5,86	6,23	— „
Äquiv.	344,2	—	343,5 .

Die Oxydation der α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure mit Chromsäure in Eisessiglösung ergab ein ähnliches Resultat. Auch hier wurde ausschließlich die α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure vom Schmp. 186—187° erhalten. Die weiter unten besprochene stereoisomere Form der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure vom Schmp. 260° konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Synthese der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure.

Der Äthylester der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure ist bereits von Borsche[1]) durch Anlagerung von Phenylessigsäureäthylester an Benzylidenacetophenon dargestellt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5 \\ + \\ C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH{-}CH_2.CO.C_6H_5 \end{array}.$$

Die durch Verseifen des Esters erhaltene α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure wird von Borsche als weißes, gegen 240° schmelzendes Pulver von geringer Krystallisationsfähigkeit be-

[1]) Ber. 42, 4497 (1909).

schrieben. Da diese Angaben mit den von uns für die α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure ermittelten Daten im Widerspruch standen, haben wir die von Borsche beschriebenen Versuche wiederholt, haben aber an Stelle des Phenylessigsäureäthylesters deren Methylester verwandt, da sich in diesem Falle das Kondensationsprodukt infolge seiner Schwerlöslichkeit leichter abscheiden läßt.

10,4 g Benzylidenacetophenon und 7,5 g Phenylessigsäuremethylester werden in 25 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm Methylalkohol versetzt. Es tritt keine erkennbare Reaktion ein. Man läßt das Reaktionsgemisch in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden bei 40° stehen, wobei sich das Anlagerungsprodukt langsam abscheidet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, aus dem sie sich in feinen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt wurde wechselnd zwischen 135 und 146° gefunden.

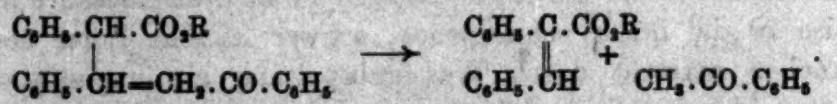
0,1508 g gaben 0,4421 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	80,41	79,96 %
H	6,19	6,80 „ .

Der wechselnde Schmelzpunkt trotz der Analysenreinheit der Substanz deutet darauf hin, daß ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen vorliegt. Eine Trennung derselben durch fraktionierte Krystallisation gelang nicht, dagegen stellte es sich heraus, daß sich die durch Verseifung[1]) entstehenden Säuren infolge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Chloroform leicht und vollständig voneinander trennen lassen. Zu diesem Zweck wird das Säuregemisch nach dem Trocknen

---

[1]) Bei der Verseifung bildet sich als Nebenprodukt in nicht unerheblicher Menge Stilben (Schmp. 125°), dessen Entstehung auf einen Zerfall des Anlagerungsproduktes in Acetophenon und α-Phenylzimtsäureester hindeutet:



Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht der α-Phenylzimtsäureester unter Abspaltung von CO_2 in Stilben über.

mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Dabei geht annähernd die Hälfte in Lösung. Aus der Chloroformlösung scheidet sich beim Erkalten die leicht lösliche Säure in seidenglänzenden Nadeln ab. Dieselbe ist identisch mit der von uns bei der Oxydation der α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure erhaltenen α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure. Der Schmelzpunkt der chloroformfreien Säure wurde wiederum bei 186—187°, der Schmelzpunkt des zugehörigen Methylesters bei 157—158° gefunden.

Die in Chloroform unlösliche Säure ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Krystallisation aus Eisessig, in dem sie sich noch am leichtesten löst, erhält man sie in kleinen Nadeln vom Schmp. 260—261°. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und Titration besitzt diese Säure ebenfalls die Zusammensetzung der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure. Sie stellt also zweifellos die zweite, stereoisomere Form dieser Säure dar.

I. 0,1125 g gaben 0,3277 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
II. 0,2015 g verbrauchten 5,82 ccm NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	80,20	79,44	— %
H	5,86	5,99	— „
Äquiv.	344,2	—	346,2 .

Der aus der Säure durch Esterifizierung gewonnene Methylester bildet aus Alkohol oder Eisessig kleine Nadeln vom Schmp. 177—178°.

0,1421 g gaben 0,4186 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	80,41	80,34 %
H	6,19	6,48 „ .

Beim längeren Erhitzen auf 200—220° geht die niedrig schmelzende Form der α,β,δ-Triphenyl-δ-ketovaleriansäure teilweise in die höher schmelzende, schwer lösliche Form über. Daneben entsteht durch Wasserabspaltung ein ungesättigtes Lacton, das jedoch nicht näher untersucht wurde.

Reduktion des α,β,δ-Triphenylvalerolactons zur α,β,δ-Triphenylvaleriansäure, $C_6H_5.CH.CO_2H$ / $C_6H_5.CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$

4 g α,β,δ-Triphenylvalerolacton werden mit 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 5 g rotem Phosphor 5 Stunden im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Die in üblicher Weise isolierte α,β,δ-Triphenylvaleriansäure (1,8 g) krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten; Schmp. 174—175°. Sie liefert ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches, schön krystallisierendes Natriumsalz.

I. 0,1488 g gaben 0,4372 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.
II. 0,1551 g verbrauchten 4,16 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2 + C_2H_5.OH$:	Gefunden: I.	II.
C	79,74	80,13	— %
H	7,50	7,36	— „
Äquiv.	376,2	—	372,8 .

Einwirkung von Mineralsäuren auf das α,β,δ-Triphenylvalerolacton.

Ähnlich wie das weiter oben beschriebene β,γ,δ-Triphenylvalerolacton oder α-Amarsäurelacton wird auch das α,β,δ-Triphenylvalerolacton durch Einwirkung von Mineralsäuren leicht in ein stereoisomeres Lacton umgewandelt. Erwärmt man zum Beispiel das α,β,δ-Triphenylvalerolacton (Schmp. 139°) kurze Zeit mit 10% Schwefelsäure enthaltendem Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten das erheblich schwerer lösliche stereoisomere Lacton in Form glänzender Prismen aus. Die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung enthält 1 Mol. Krystalleisessig; Schmp. 124°.

I. 0,1240 g gaben 0,3495 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.
II. 0,1531 g verbrauchten 7,91 ccm n/10-NaOH.
III. 0,4771 g verloren bei 100° im Vakuum 0,0760 g Eisessig.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2 + C_2H_4O_2$:	I.	II.	III.
C	77,28	76,87	—	— %
H	6,23	6,55	—	— „
Äquiv.	194,1	—	193,6	—
$CH_3.CO_2H$	15,46	—	—	15,93 % .

Das durch Erwärmen auf 100° im Vakuum vom Eisessig befreite α,β,δ-Triphenylvalerolacton schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther bei 174°.

I. 0,0954 g gaben 0,2937 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
II. 0,1590 g verbrauchten 4,87 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,10	83,97	— %
H	6,14	6,83	— „
Äquiv.	328,2	—	326,5 .

Die aus diesem isomeren α,β,δ-Triphenylvalerolacton durch Auflösen in alkoholischer Lauge und vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene isomere α,β,δ-Triphenyl-δ-oxyvaleriansäure bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Prismen, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Sie schmilzt unscharf bei 155° unter Umwandlung in das Lacton.

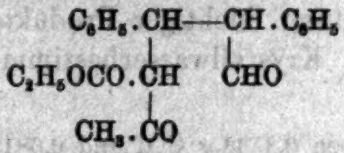
0,2324 g verbrauchten 7,73 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3 + C_2H_5OH$:	Gefunden:
Äquiv. 392,3	387,3 .

III. Anlagerung von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigsäureäthylester.

Die folgenden Versuche verfolgten ursprünglich einen mehr orientierenden Zweck, um festzustellen, inwieweit der Phenylacetaldehyd zur Anlagerung an Kohlenstoffdoppelbindungen befähigt sei. Mit einer Umlagerung des Ketonaldehyds in ein Lacton bei der Behandlung mit Natriumalkoholat konnte in diesem Falle nicht gerechnet werden, da man nach bekannten Analogien eine Kondensation der Aldehydgruppe mit dem reaktionsfähigen Methyl unter Wasseraustritt erwarten mußte. Dagegen wurden bei der weiteren Untersuchung des Anlagerungsproduktes eine Reihe anderer bemerkenswerter Beobachtungen gemacht, die die große Reaktions- und Umwandlungsfähigkeit der 1,5-Ketonaldehyde erkennen lassen.

α,β-Diphenyl-γ-carbäthoxyl-δ-keto-n-capronaldehyd,



43,6 g Benzalacetessigsäureäthylester und 30 g Phenylacetaldehyd werden in 100 ccm wasserfreiem Äthylalkohol gelöst und auf 5° abgekühlt. Hierbei scheidet sich zuweilen ein Teil des Benzalacetessigesters wieder aus. Zu dieser Mischung fügt man einige Tropfen einer konzentrierten Natriumäthylatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Die Temperatur hält man durch Kühlung zwischen 5 und 10°. Nach einer Stunde ist der Geruch nach Phenylacetaldehyd nahezu verschwunden und der eventuell abgeschiedene Benzalacetessigester wieder vollständig in Lösung gegangen. Man neutralisiert unter Vermeidung eines Überschusses mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert den überschüssigen Phenylacetaldehyd mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten wird das zähflüssige Kondensationsprodukt mit Äther aufgenommen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz, die nach 1—2 tägigem Stehen abgesogen wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Verdunsten des Äthers noch eine geringe Menge des Kondensationsproduktes ab. Ausbeute 25 g, entsprechend 36% der theoretischen Menge.

Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus wechselnden Mengen einer in Alkohol schwer und einer leicht löslichen Verbindung. Die schwer lösliche Verbindung stellt das eigentliche Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester dar, die leicht lösliche ein Umwandlungsprodukt desselben. Es ist identisch mit dem Einwirkungsprodukt von äthylalkoholischer Salzsäure auf das schwer lösliche Produkt und wird weiter unten eingehender beschrieben. Durch Krystallisation aus mäßig verdünntem Alkohol erhält man das schwer lösliche Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester, den α,β-Diphenyl-γ-carbäthoxyl-δ-keto-n-capronaldehyd in glänzenden, rhombischen Blättchen, die bei 149° unter Aufschäumen schmelzen. Wie die Analyse zeigt, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystall- bzw.

Konstitutionswasser. Das Wasser entweicht erst bei 100° im Vakuum; da hierbei bereits eine geringe Zersetzung der Substanz unter Abspaltung flüchtiger Produkte (vgl. weiter unten) eintritt, liefert die Krystallwasserbestimmung etwas zu hohe Werte.

I. 0,1356 g gaben 0,3538 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.
II. 0,4772 g verloren bei 100° 0,0300 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_4 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	70,75	71,16	— %
H	6,79	6,76	— „
H_2O	5,06	—	6,29 „.

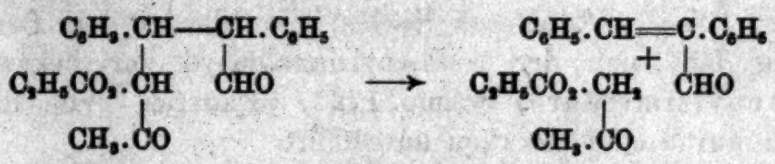
Die Verbindung ist schwer löslich in Benzol und Äther. Sie kann aus Alkohol, Eisessig, Essigäther, Xylol und Toluol umkrystallisiert werden. Bei der Krystallisation aus Eisessig wird das Krystallwasser teilweise, aber niemals vollständig, durch Eisessig ersetzt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt dann zwischen 119 und 130°. Die krystallwasserfreie Verbindung stellt ein dickflüssiges Öl dar, das an der Luft allmählich unter Aufnahme von Wasser wieder in die krystallwasserhaltige Verbindung übergeht.

Beim Schütteln mit verdünnter alkoholischer Kalilauge geht die Verbindung langsam in Lösung. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der alkalischen Lösung ein dickflüssiges Öl, das mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung gibt, während die ursprüngliche Substanz keine Eisenchloridreaktion liefert. Wahrscheinlich entsteht hierbei unter Wasserabspaltung ein Diphenylcyclohexenoncarbonsäureester, doch wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt. Erwärmt man die ursprüngliche Substanz mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge, so tritt eine intensiv gelbe Farbe auf, wobei die Verbindung weitgehend gespalten wird; Phenylacetaldehyd ist dabei durch den Geruch deutlich erkennbar.

Destillation des Anlagerungsproduktes von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester.

Bei der Destillation im Vakuum wird das Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester, wie das für derartige Additionsprodukte charakteristisch ist, ge-

spalten, auffallenderweise aber nicht in seine ursprünglichen Komponenten, sondern in α-Phenylzimtaldehyd und Acetessigester:



Damit ist auch die Konstitution des Anlagerungsproduktes bewiesen. Die Spaltung erfolgt recht glatt, aus 3 g wurden 0,9 g Acetessigester und 1,1 g α-Phenylzimtaldehyd erhalten. Letzterer krystallisiert aus Alkohol in großen, fächerartigen Krystallen vom Schmp. 94°. Da der α-Phenylzimtaldehyd bisher unbekannt war, haben wir ihn zum Vergleich durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylacetaldehyd dargestellt:

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2.CHO = C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)CHO + H_2O.$$

Synthese des α-Phenylzimtaldehyds, $C_6H_5.CH{=}C(C_6H_5)CHO$.

Wir folgten hierbei der von Claisen für ähnliche Kondensationen ausgearbeiteten Vorschrift. 12 g Phenylacetaldehyd und 10,6 g Benzaldehyd werden mit 800 ccm Wasser und 10 ccm 8 prozent. Kalilauge 2 Tage auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Auf der noch etwas getrübten Flüssigkeit sammelt sich ein Öl, das bald krystallinisch wird und zu Boden sinkt. Bei der nachfolgenden Destillation geht der entstandene α-Phenylzimtaldehyd unter 17 mm Druck zwischen 195 und 200° als rasch erstarrendes, stark lichtbrechendes Öl über, das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Schmp. 94°. Ausbeute 6,5 g. Der so gewonnene α-Phenylzimtaldehyd ist identisch mit der bei der Spaltung des Anlagerungsproduktes von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester gewonnenen Verbindung.

0,1591 g gaben 0,5014 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O$:		Gefunden:
C	86,50	85,95 %
H	5,81	5,96 „ .

Das leicht entstehende Oxim bildet aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 165—166°, das Phenylhydrazon, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, gelbe Nadeln vom Schmp. 125—126°. Durch Kochen mit Silberoxyd in Benzollösung läßt sich der α-Phenylzimtaldehyd zur bekannten α-Phenylzimtsäure, Schmp. 172°, oxydieren. Von dieser Säure wurde eine Titration ausgeführt.

0,0438 g verbrauchten 1,93 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$:		Gefunden:
Äquiv.	224,1	226,9 .

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf das Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester.

Behandelt man das Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 prozent. äthylalkoholischer Salzsäure, so geht es ziemlich rasch in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt dann die Abscheidung einer neuen Verbindung, deren Ausfällung durch Zusatz von etwas Wasser vervollständigt wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert sie in kleinen, glänzenden Prismen vom Schmp. 79—81°. Nach der Elementaranalyse ist die Verbindung aus der ursprünglichen Substanz durch Aufnahme von 1 Mol. Alkohol hervorgegangen: $C_{21}H_{22}O_4 + C_2O_5OH = C_{23}H_{28}O_5$.

0,1997 g gaben 0,5243 g CO_2 und 0,1367 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{28}O_5$:		Gefunden:
C	71,83	71,60 %
H	7,35	7,66 „ .

Gegenüber Alkalien ist die Verbindung sehr beständig und läßt sich nur schwierig zu einer Säure verseifen; sie liefert keine Eisenchloridreaktion. Die gleiche Substanz entsteht, wie bereits erwähnt, als Nebenprodukt bei der Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Benzalacetessigester, vermutlich beim Neutralisieren der alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

Bei der Destillation im Vakuum geht die Substanz mit nahezu quantitativer Ausbeute unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in eine ungesättigte Verbindung über, die durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist: $C_{23}H_{28}O_5 - H_2O = C_{23}H_{26}O_4$.

0,1923 g gaben 0,5341 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4$:		Gefunden:
C	75,37	75,57 %
H	7,16	7,40 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Chloroform und Essigäther. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Äther erhält man glänzende Nadeln vom Schmp. 129 bis 130°. Brom in Chloroformlösung wird augenblicklich entfärbt. Gegen Alkali ist die Verbindung sehr beständig.

Das gleiche Verhalten gegenüber verdünnter alkoholischer Salzsäure, wie das Anlagerungsprodukt von Phenylacetaldehyd an Benzalacetessigester, zeigt auch der eingangs beschriebene β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd. Es scheint sich demnach um eine allgemeine Reaktion des 1,5-Ketonaldehyds zu handeln.

Die Erscheinungen sind hier ähnlich. Der sonst in Alkohol nahezu unlösliche β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd geht beim Übergießen mit 5 prozent. alkoholischer Salzsäure vorübergehend in Lösung. Fast gleichzeitig beginnt die Abscheidung der neuen Verbindung in Form glänzender, voluminöser Nadeln, die die Lösung vollständig zu einem Krystallbrei erstarren lassen. Auch hier ist die Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form seidenglänzender Nadeln vom Schmp. 158—161°; sie ist leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther. Nach der Analyse ist die Verbindung aus dem β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd durch Aufnahme von 1 Mol. Alkohol entstanden.

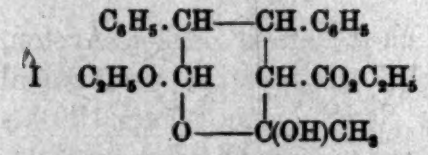
0,1434 g gaben 0,4201 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{26}O_3$:		Gefunden:
C	80,17	79,90 %
H	7,00	7,58 „ .

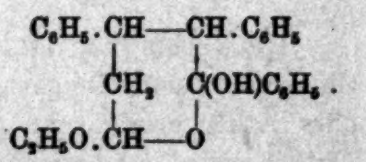
Die Substanz wird auch bei stundenlangem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Unter stark ver-

mindertem Druck siedet sie anscheinend unzersetzt. Destilliert man sie jedoch bei einem Druck von etwa 60—70 mm, so tritt vollständiger Zerfall in Alkohol, Zimtaldehyd und Desoxybenzoin ein.

Was nun die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so halten wir dieselben für Abkömmlinge des α,α'-Dioxytetrahydropyrans, deren Entstehung durch einen intramolekular verlaufenden Acetalisierungsprozeß leicht verständlich ist:

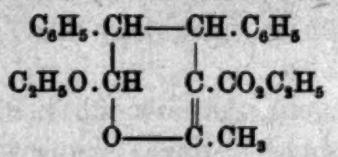


I



II

Wenn auch diese Formeln noch keineswegs einwandfrei bewiesen sind, so steht doch das Verhalten der Verbindungen mit denselben in vollem Einklang. Bei der Destillation im Vakuum geht die Verbindung I als β-Oxysäureester leicht unter Wasserabspaltung in den ungesättigten Ester



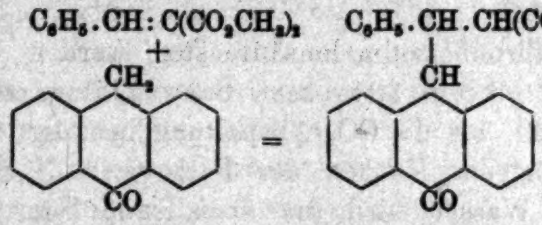
über, während die Verbindung II, die zur Wasserabspaltung nicht befähigt ist, hierbei in Alkohol, Zimtaldehyd und Desoxybenzoin zerfällt. Wir beabsichtigen, diese Reaktion weiter zu untersuchen.

C. Anhang: Anlagerungen von Anthron an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester.

(Mitbearbeitet von **Jos. Klinz.**)

Wie im theoretischen Teil ausführlich dargelegt, bezweckten die folgenden Versuche, Beweismaterial für einen neuen Erklärungsversuch der Benzanthronsynthese beizubringen. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, doch zeigen die folgenden Versuche, daß sich das Anthron ebenso leicht wie das ihm strukturell nahe verwandte Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Verbindungen anlagern läßt.

I. Anlagerung von Anthron an Benzalmalonsäuremethylester.



9,7 g Anthron und 6,1 g Benzalmalonsäuremethylester werden in 25 ccm Methylalkohol gelöst und in der Wärme mit einigen Tropfen Piperidin oder Diäthylamin versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsprodukt in schwach gelblich gefärbten Prismen ab. Ausbeute 15 g. Der Anthronbenzalmalonsäuremethylester ist schwer löslich in Äther und Ligroin; leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man ihn in farblosen Prismen, die bei 147° schmelzen.

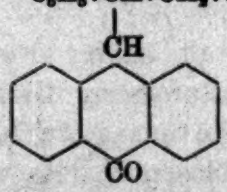
0,1510 g gaben 0,4170 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	75,33	75,32 %
H	5,36	5,55 „ .

Beim Erhitzen für sich oder mit Alkali zerfällt der Anthronbenzalmalonester wieder in seine Komponenten.

Die Vereinigung von Anthron und Benzalmalonsäureester läßt sich auch mittels Natriumalkoholat bewirken. Dies ist jedoch insofern weniger vorteilhaft, als das Anthron in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff leicht zu Dianthron oxydiert wird und daher ein unreines Produkt entsteht. Eine Vereinigung von Anthron mit Zimsäureester ließ sich bisher nicht erzielen.

β-Anthronyl-β-phenylpropionsäure,



Die Verseifung des Anthronbenzalmalonsäureesters machte anfänglich Schwierigkeiten, da derselbe durch Alkalien und

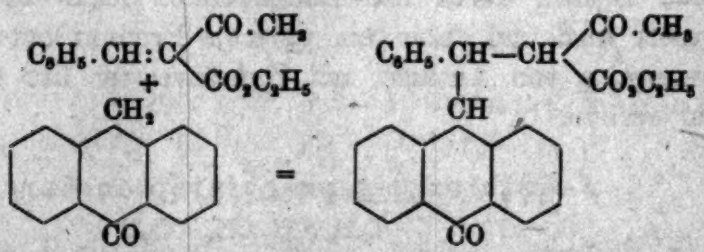
konzentrierte Säuren wieder in seine Komponenten gespalten wird. Auf folgendem Wege ließ sich die Verseifung ziemlich glatt ausführen:

7 g Anthronbenzalmalonsäureester werden mit 20 ccm Eisessig und 50 ccm 30 prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht, bis die CO_2-Abspaltung beendigt ist, was erst nach 4—5 tägigem Kochen der Fall war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die ausfallende Säure mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, und hierauf mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung scheidet sich die β-Anthronyl-β-phenylpropionsäure als schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag ab. Ausbeute 5 g. Aus Alkohol erhält man die Säure in schönen, farblosen Prismen, die rasch erhitzt bei 195—197° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

I. 0,2313 g gaben 0,6838 g CO_2 und 0,1097 g H_2O.
II. 0,1789 g verbrauchten 5,20 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	80,67	80,63	— %
H	5,30	5,31	— „
Äquiv.	342,1	—	344 .

II. Anlagerung von Anthron an Benzalacetessigsäureäthylester.



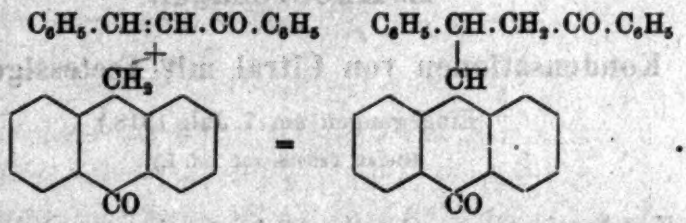
Die Reaktion verläuft analog wie die Anlagerung von Anthron an Benzalmalonsäureester. Die Ausbeute beträgt 83%. Der Anthronbenzalacetessigsäureäthylester krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 148—149°. Bei der Destillation im Vakuum zerfällt er wieder in seine Komponenten.

0,1357 g gaben 0,3908 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_4$:		Gefunden:
C	78,61	78,54 %
H	5,87	5,59 „ .

Ein Versuch, durch Verseifung und CO_2-Abspaltung zum Anthronylphenylaceton zu gelangen, scheiterte an dem leichten Zerfall des Anthronbenzalacetessigesters.

III. Anlagerung von Anthron an Benzylidenacetophenon.



Das analog wie die vorhergehenden Verbindungen in einer Ausbeute von 70% gewonnene Anthronbenzylidenacetophenon bildet aus Alkohol oder Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 115—116°.

0,1995 g gaben 0,3608 g CO_2 und 0,1009 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	86,53	86,23 %
H	5,51	5,66 „ .

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

153. Untersuchungen in der Citralreihe;[1])

von

E. Knoevenagel.

Kondensationen von Citral mit Acetessigester.

(Eingegangen am 7. Juli 1918.)

(Hierzu Tabelle auf Taf. I.)

Kondensiert man Citral mit Acetessigester durch Piperidin oder andere sekundäre oder primäre organische Basen, ähnlich wie früher andere Aldehyde mit diesem Ester[2]), so erfolgt die Vereinigung unter Wasserabspaltung je nach den Versuchsbedingungen entweder zu gleichen Molen Citral und Acetessigester unter Bildung von Citrylidenacetessigester oder von einem Mol Citral mit zwei Molen Acetessigester zu Citrylidenbisacetessigester.

Der Citrylidenacetessigester wurde vom Verfasser zuerst gemeinsam mit Paul Sehler[3]), später mit Wilhelm Stötzner[4]), Rudolf Steinle[5]) und Gustav Mechtersheimer[6]) untersucht.

---

[1]) Die vorliegende, über viele Jahre zurückgreifende Untersuchung hat nach manchen Richtungen noch Fragen offen gelassen, die weiterer experimenteller Bearbeitung bedürfen. Wenn die bisherigen Ergebnisse trotzdem jetzt veröffentlicht werden, so liegt der Grund in der augenblicklich geringen Aussicht, die Arbeiten in absehbarer Zeit fortzusetzen, zumal sie auch in den letzten Jahren vor dem Kriege nur noch gelegentliche Bearbeitung fanden wegen verschiedener auf anderen Gebieten liegender dringenderer Untersuchungen, für die mir nur eine geringe Zahl von Mitarbeitern zur Verfügung stand.

[2]) Ber. **26**, 1085 (1893); Ann. Chem. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1895); **303**, 223 (1898); Ber. **29**, 172 (1896); **31**, 730 und 738 (1898).

[3]) Diss. Heidelberg 1897.

[4]) Diss. Heidelberg 1900.

[5]) Diss. Heidelberg 1909.

[6]) Diss. Heidelberg 1909.

Die Versuche über den Citrylidenbisacetessigester wurden begonnen mit Wilhelm Mamontoff — den persönliche Gründe an der Fortführung der Arbeit sehr bald hinderten — und später von Adolf Stang[1]) fortgesetzt.

Vorausgeschickt werden muß, daß die Untersuchung mit dem im Handel befindlichen, im Vakuum scharf fraktionierten Citral durchgeführt wurde, das nach Tiemanns Versuchen und Anschauungen[2]) aus zwei stereoisomeren Verbindungen, dem Citral a und dem Citral b bestehen soll, deren Siedepunkte fast zusammenfallen.

Tiemann erkannte beiden Citralen die Formel:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CHO$$

zu, die Harries und Himmelmann[3]) durch Ergebnisse bei der Oxydation beider Citrale mit Ozon bestätigten.

Nach den interessanten Arbeiten Tiemanns und seiner Mitarbeiter kondensiert sich Citral mit Aceton zu Pseudojonon, das durch starke Säuren — nach analogen Umlagerungen in anderen Reihen und wie viele ähnliche Verbindungen der Citralreihe — in ein cyclisches Isomeres, das Jonon, verwandelt wird. Auch beim Jonon lassen sich zwei einander sehr nahe stehende von Tiemann als stereoisomer aufgefaßte Abarten erhalten, die dieser Forscher als α- und β-Jonon bezeichnete.

Man sollte erwarten, daß man zu ähnlichen Isomerieerscheinungen vom Citrylidenacetessigester aus gelangen würde, besonders wenn die gleichen Mittel der Umwandlung, nämlich starke Säuren, angewandt wurden. Das trifft aber bei keinem der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Citrylidenacetessigester zu.[4])

Sehler glaubte seiner Zeit, aus Citrylidenacetessigester durch direkte Verseifung und Ketonspaltung das Pseudojonon erhalten zu können, ebenso wie er durch Umlagerung des

---

[1]) Diss. Heidelberg 1898.

[2]) Ber. 32, 115 (1899) u. 33, 877 (1900).

[3]) Ber. 40, 2823 (1907).

[4]) A. Verley hat nach Mitteilung im Bull. chim. 21, 417 (1899) bei der Kondensation von Citral mit Acetessigester in Gegenwart von Pyridin Pseudojonon erhalten.

Citrylidenacetessigesters mit starken Säuren einen cyclischen Ester zu erhalten hoffte, der bei der Ketonspaltung zu Tiemanns Jonon führen müßte. Er erhielt auch zwei Körper von der Zusammensetzung ($C_{13}H_{20}O$) des Pseudojonons und Jonons, die von den bisher bekannten aber völlig verschieden waren. Sehler hatte damals mit schlechten Ausbeuten zu kämpfen, da es ihm entgangen war, daß das ursprüngliche Kondensationsprodukt aus gleichen Molen Citral und Acetessigester beim längeren Erhitzen — also teilweise auch schon beim Übersieden — eine Umwandlung erfährt. So kam es, daß sein Ester, worin er das durch Destillation gereinigte, von ihm (Sehler) α-Ester genannte, ursprüngliche Kondensationsprodukt vor sich zu haben glaubte, tatsächlich kein einheitlicher Körper war, sondern den ursprünglichen neben dem durch Sieden bereits umgewandelten Ester enthielt. Die Verseifung ergab deshalb ein Gemenge der beiden den Estern entsprechenden einander isomeren Säuren. In diesen Gemischen von Säuren lag auch die Ursache, daß Sehler über eine schlecht zu reinigende feste Säure klagte, die vermeintlich aus seinem α-Ester erhalten war (vgl. Sehlers Diss.).

Stötzner, der später die Fraktionierung mehrfach sorgfältig wiederholte, hat — auch noch ohne den Prozeß der Umlagerung zu erkennen — auf diese Weise einen durch Wärme bereits vollständiger umgelagerten Ester und daraus reinere feste Säure erhalten; auch er glaubte von gereinigtem ursprünglichen Citrylidenacetessigester ausgegangen zu sein, nannte ihn dementsprechend, wie Sehler, α-Ester und die daraus durch Verseifung hervorgehende Säure, weil sie nach seinen Beobachtungen bei der Reesterifizierung nicht zum gleichen Ester, aus dem sie entstand, zurückführte, in der Annahme, der Verseifung gehe eine Umlagerung durch Alkali voraus, γ-Citrylidenacetessigsäure (vgl. Stötzners Diss.).

Durch sorgfältige Versuche ist später die grundsätzliche Verschiedenheit des ursprünglichen Kondensationsproduktes aus Citral und Acetessigester, bei dessen Darstellung jede Erwärmung vermieden wurde, von dem durch mehrstündiges Erhitzen in völlig trockenem Zustande umgewandelten Ester festgestellt worden. Der urspüngliche Ester wurde jetzt als α-Ester, der durch Wärme umgelagerte als β-Ester

bezeichnet. Ihre zugehörigen Abkömmlinge wurden nunmehr dementsprechend α- oder β-Körper genannt. (Vgl. die am Schluß dieses Artikels befindliche Tabelle auf Taf. I.)

Die Zahl der Isomeren auf diesem Gebiete ist noch sehr viel größer geworden, dadurch, daß bei den verschiedensten chemischen Vorgängen, denen die α- und β-Körper unterworfen wurden, weitere Umlagerungen stattfanden. Die solcherart aus den α- und β-Körpern neu entstandenen Isomeren wurden als α- und β-Iso- oder Pseudokörper bezeichnet.

Im folgenden sollen die im Laufe der Untersuchung erhaltenen Ester und ihre Derivate beschrieben werden. Zur besseren Übersicht der isomeren Citrylidenacetessigester und ihrer hauptsächlichsten Derivate, die gleichzeitig ihre Beziehungen zueinander und ihre Benennung zu verschiedenen Zeiten erkennen läßt, ist hinten die Tabelle auf Taf. I eingeschoben.

α-Citrylidenacetessigester.

Für den Citrylidenacetessigester, das ursprüngliche, aus Citral und Acetessigester mit Piperidin erhaltene Kondensationsprodukt, ist im Laufe der Untersuchungen schließlich die Konstitutionsformel I angenommen worden, während vorübergehend auch die Formel II ins Auge gefaßt wurde.

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}{=}CH{-}CH{=}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{\cdot}{C}}{-}CO{-}CH_3$$

$$\text{II.}\quad (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{\cdot}{CH}}{-}CO{-}CH_3$$

Die Formel II wurde berücksichtigt, da sonderbarerweise der α-Citrylidenacetessigester durch die Tiemannschen Methoden der Jononumwandlung keine Körper der Jononreihe gab.

Eine Verschiebung der Doppelbindung aus der α,β- in die β,γ-Stellung, wie beim Übergang der Formel I in II anzunehmen wäre, müßte freilich als ungewöhnlich bezeichnet werden, besonders wenn sie vollständig vor sich ginge, stünde aber keineswegs vereinzelt da:

Nach Thiele[1]) findet sie gerade unter dem Einflusse organischer Basen (Triäthylamin) statt. Thiele fand in Ge-

[1]) Ann. Chem. 319, 193 (1901).

meinschaft mit Tischbein und Lossow, daß durch solche Basen das Angelikalakton die Kohlenstoffdoppelbindung aus der α,β- in die β,γ-Stellung zum geringen Teil verschiebt. Andere Beobachtungen lassen auf ähnliche Umlagerungen schließen. Meine Mitarbeiter Fox[1]) und v. Schenk[2]) stellten fest, daß bei der Kondensation von Valeraldehyd mit Malonsäure statt α,β-Isoheptensäure vorwiegend β,γ-Säure entsteht; diese Untersuchungen wurden später von Burne[3]) und mir ergänzt und bestätigt. Wolff[4]) konnte beim Angelikalakton die Umlagerung der α,β- in die β,γ-ungesättigte Form durch öfter wiederholte Destillation der α,β-Verbindung durchführen. Rupe, Ronus und Lotz[5]) haben bewiesen, daß die von Crosley und Le Sueur[6]) beschriebene Methode, wonach aus α-Bromestern der Fettreihe durch Kochen mit Chinolin oder Diäthylamin α,β-ungesättigte Ester entstehen, auch zu β,γ-ungesättigten Estern führt. Auf die Umkehrbarkeit dieser, durch die Anhäufung negativer Gruppen [nach Vorländer[7]) „reaktiver" Gruppen] besonders begünstigten Verschiebungen von Doppelbindungen hat früher auch Fittig[8]) hingewiesen.

Beim α-Citrylidenacetessigester müßte freilich mit der Verschiebung der Doppelbindung aus der α,β- in die β,γ-Stellung gleichzeitig eine solche der γ,δ- in die δ,ε-Stellung vor sich gehen.

Es sei hier aber gleich auf eine Beobachtung hingewiesen, die Anlaß wurde, trotz obiger Erörterungen der Formel I für den α-Citrylidenacetessigester vor der Formel II den Vorzug zu geben. Der α-Citrylidenacetessigester ist nämlich in wäßrigem Natriumbisulfit beim Erwärmen löslich:

Die Anlagerung von Bisulfit an Doppelbindungen, über die Pinner[9]) und Kerp[10]) berichten, die dann von Tiemann[11])

---

[1]) Diss. Heidelberg 1903 a. a. O. unveröffentlicht.
[2]) Diss. Heidelberg 1904 a. a. O. unveröffentlicht.
[3]) Diss. Heidelberg 1907 a. a. O. unveröffentlicht.
[4]) Ann. Chem. 229, 254 (1885).
[5]) Ber. 35, 4265 (1902).
[6]) Journ. Chem. Soc. 75, 161 (1899). Vgl. auch Blaise u. Luttringer, Bull. Soc. Chim. 33, 816 (1905) und Compt. rend. 140, 148 (1905).
[7]) Ann. Chem. 320, 66 (1902). [8]) Ann. Chem. 283, 59 (1894).
[9]) Ber. 15, 593 (1882). [10]) Ann. Chem. 299, 195 (1898).
[11]) Ber. 31, 3297 (1898). Vgl. Harries, Ann. Chem. 330, 185 (1904).

und von mir[1]) in Gemeinschaft mit Reinecke, Lange, Speyer und besonders mit Morisse eingehend untersucht wurde, findet nämlich immer nur dann statt, wenn ein ungesättigter Körper vorliegt, der eine Doppelbindung in Nachbarstellung zu einem Carbonyl besitzt.

Interesse haben in dieser Richtung auch Erfahrungen, die v. Schenk[2]) bei den Versuchen zur Trennung des α,β- und β,γ-Isoheptensäureesters mittels Natrium- sowie Kaliumbisulfitlösung machte. Durch Natriumbisulfit wurde der α,β-Ester herausgelöst und dadurch der ungelöst gebliebene β,γ-Ester von schärferem Siedepunkt als zuvor erhalten. Kaliumbisulfit dagegen löst nicht nur den α,β-Ester heraus, sondern lagert den β,γ-Ester in α,β-Ester um, der alsdann ebenfalls in Lösung geht.

α-Isocitrylidenacetessigester.

Dieser Ester bildet sich aus dem α-Citrylidenacetessigester erstens durch Anlagerung von Bromwasserstoff und seine Wiederabspaltung durch schwache Alkalien (z. B. Soda) und zweitens durch Umlagerung des Esters beim Behandeln mit starken Mineralsäuren.

Nimmt man die Formel I für den α-Citrylidenacetessigester an, so löst die Bromwasserstoffanlagerung und Wiederabspaltung folgende Betrachtungen aus:

Nach vielfachen Beobachtungen ist die Kohlenstoffdoppelbindung in α-ungesättigten Verbindungen mit benachbartem Carbonyl additionsfähiger als in denen ohne das Carbonyl. Ein zweites Carbonyl vergrößert diesen Einfluß noch. Ist die Doppelbindung vom Carbonyl weiter entfernt, so hört ein derartiger Einfluß auf; ungesättigte Verbindungen, in denen die Kohlenstoffdoppelbindungen dem Carbonyl nicht benachbart sind, wie Diallylmalonsäureester, Allylaceton, Phenyl-β,γ-crotonsäureester, zeigen nicht das typische Additionsvermögen der α-ungesättigten Säureester und Ketone.

Da der Einfluß des Carbonyls kaum über das β-Kohlenstoffatom hinausreicht, so ist zu erwarten, daß HBr bei der

[1]) Ber. 37, 4033 (1904). Vgl. Reinecke, Lange, Speyer und Morisse, Diss. Heidelberg 1899, 1901, 1902, 1903.

[2]) v. Schenk, Diss. Heidelberg 1904, S. 28.

Addition an Körper mit der Gruppierung –C–C=C–C=C–CO– sich nach Michaels[1]) „positiv-negativem" Satz vereinigt:

a) –C–C=C–CBr–CH–CO–.

Nebenher sei bemerkt, daß man auch von der weniger wahrscheinlichen Formel II für den α-Citrylidenacetessigester (S. 291) ausgehend durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Körper der Gruppierung,

–C=C–C=C–C–CO–,

bei denen das Carbonyl die Konjugation der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen infolge größerer Entfernung nicht mehr hindern wird, zu dem gleichen Bromwasserstoffadditionsprodukt,

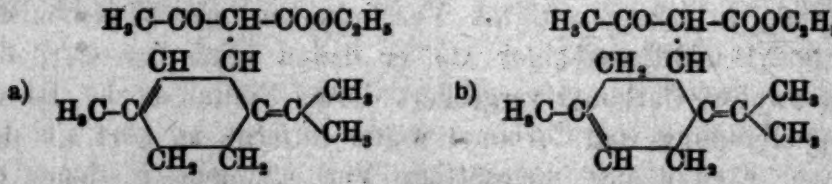
a) –CH–C=C–CBr–C–CO–

wie oben gelangen würde.

Bei Annahme der Anlagerung an eine einzelne Doppelbindung schließlich würde hier Anlagerung an die β,γ-Bindung mit Brom in β-Stellung durch den Einfluß der reaktiven δ,ε-Doppelbindung[2]) stattfinden zu dem Additionsprodukt:

b) –C=C–CH–CBr–C–CO–.

Aus den beiden möglichen Bromwasserstoffanlagerungsprodukten (Gruppierungen a und b) des α-Citrylidenacetessigesters ergeben sich aber bei Wiederabspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Sechsringen die beiden einander sehr ähnlichen Formeln:



als wahrscheinlich für die Konstitution des α-Isocitrylidenacetessigesters, der somit als Terpinolenylacetessigester zu bezeichnen wäre.

Mit diesen beiden Formeln sind die Eigenschaften des α-Isocitrylidenacetessigesters: seine Unlöslichkeit in Bisulfit

---

[1]) Michael, dies. Journ. (2) 37, 522 (1888). Vgl. a. Baeyer, Ann. Chem. 245, 110 (1888); Thiele u. Meisenheimer, Ann. Chem. 306, 247 (1899); Vorländer, Ann. Chem. 294, 298 (1897).

[2]) Vgl. a. Vorländer, Ann. Chem. 320, 66 (1902).

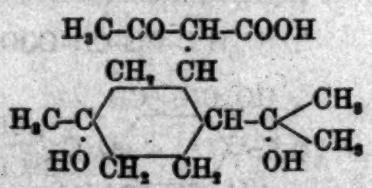
und die bis jetzt erhaltenen Abbauprodukte gut in Einklang zu bringen.

Als Acetessigesterderivat erweist sich dieser Ester durch sein Verseifungsprodukt, die α-Isocitrylidenacetessigsäure, die bei erhöhter Temperatur der für die Klasse der β-Ketonsäuren typischen Kohlendioxydabspaltung unterliegt. Die α-Isocitrylidenacetessigsäure entsteht aus ihrem Ester durch konzentrierte Alkalien ohne weitere Umlagerung, da das Silbersalz der Säure mit Jodäthyl den α-Isocitrylidenacetessigester quantitativ zurückliefert.

Das aus der α-Isocitrylidenacetessigsäure durch Kohlendioxydabspaltung entstandene α-Isojonon (Terpinolenylaceton) ist als Monoketon durch die Bildung eines Semicarbazons charakterisiert.

Da das Semicarbazon sehr leicht und in quantitativer Ausbeute entsteht, so ist dies zugleich eine weitere Stütze dafür, daß der Ausgangskörper keine dem Carbonyl benachbarte Doppelbindung besitzt, weil α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen die typischen Aldehyd- und Ketonreaktionen in weit geringerem Grade zeigen, als es bei den entsprechenden gesättigten Körpern der Fall ist.[1])

Bei Versuchen zur Oxydation der α-Isocitrylidenacetessigsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung beschreibt Steinle am angegebenen Orte eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_5$, die demnach auffallenderweise durch Addition von 2 Molen Wasser an den Ester entstand und als bitertiäre Alkoholsäure von der Formel:



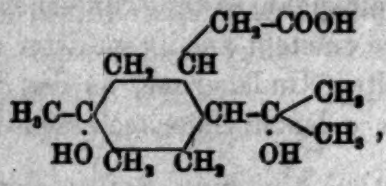
angesprochen wurde.

Sie enthält keine Doppelbindungen mehr und wurde dadurch vielleicht gegen milde Oxydation beständig. Das Oxydationsmittel, das dabei verbraucht wurde, müßte bei dieser Deutung nebenher zu weitergehendem Abbau verwandt worden

[1]) Vgl. a. Vorländer, Ann. Chem. 320, 66 (1902).

sein, ohne daß charakteristische Oxydationsprodukte entstanden, die zur weiteren Aufklärung der Konstitution dienen konnten.

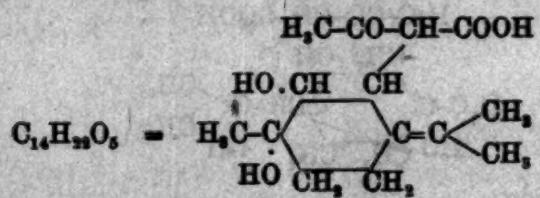
Nahm Steinle, gegenüber dem vorerwähnten Fall, wenig mehr Permanganat, so erhielt er, bei im übrigen gleicher Behandlungsweise, eine einbasische Säure $C_{12}H_{22}O_4$,



die durch Säurespaltung aus der Säure $C_{14}H_{24}O_5$ hervorging.

Die Säure $C_{12}H_{22}O_4$ führte sehr leicht durch Abspaltung eines Moleküls Wasser zu zwei isomeren Substanzen $C_{12}H_{20}O_3$, die mit p-Bromphenyldrazon unter Wasseraustritt reagierten. Da die beiden Isomeren alkaliunlöslich sind, können in ihnen nach Steinle keine Laktone, eher aber Ketonalkohole vorliegen.

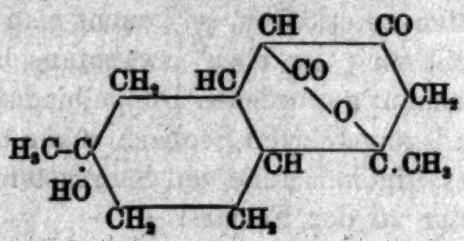
Vielleicht enthalten die erwähnten drei Körper $C_{14}H_{24}O_5$, $C_{12}H_{22}O_4$ und $C_{12}H_{20}O_3$ aber auch je zwei Wasserstoffatome weniger: Steinles Analysenwerte stimmen zwar wesentlich besser auf die angegebenen Formeln als auf die um je zwei Wasserstoffatome ärmeren, deren Prozentzahlen zum Vergleich bei der folgenden Beschreibung der Versuchsergebnisse dazugesetzt werden sollen, unter Hervorhebung, daß bei Oxydationen in ähnlichen Fällen in der Regel zwei Hydroxyle an einzelne Doppelbindungen herangeschoben werden, wonach die oben für $C_{14}H_{24}O_5$ aufgestellte Konstitutionsformel sich in:



abändern würde, die auch die Wasserabspaltung aus der acetylärmeren Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (oder nunmehr $C_{12}H_{20}O_4$) zu den beiden isomeren Ketonalkoholen (in dem Falle $C_{12}H_{18}O_3$) besser verständlich machen würde, da die Wasserstoffatome des an der Ringschließung beteiligten Methyls durch die benachbarte Doppelbindung zur Wasserabspaltung mit dem Carboxyl be-

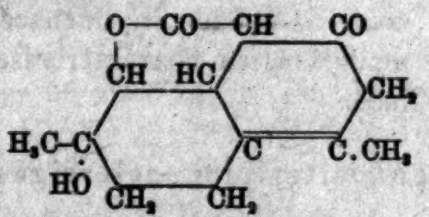
fähigt sein dürften. Weitere Aufklärung darüber ist noch erforderlich.

Auch bei der Oxydation des α-Isocitrylidenacetessigesters mit Chromsäure in Eisessig wurde von Steinle ein in Soda unlösliches Abbauprodukt erhalten, das nach den ausgeführten Analysen seines Semicarbazons die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_4$ ergab, so daß Steinle dafür die Konstitutionsformel:

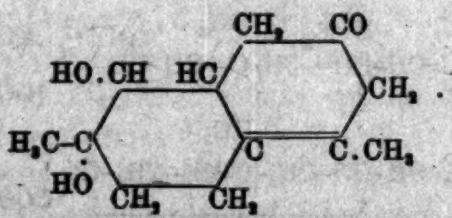


ins Auge faßte.

Auch in diesem Falle dürfte die nach analogen Oxydationen eher zu erwartende Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_4$ trotz der im Wasserstoff ziemlich abweichenden Analyse nicht von der Hand zu weisen sein. Unter dieser Annahme würde sich die Konstitutionsformel:



ergeben, die auch im Zusammenhang stehen würde mit einem bei der Oxydation des α-Isojonons bisher in sehr geringer Menge erhaltenen und noch wenig untersuchten Oxydationsprodukt $C_{13}H_{18}O_3$, dem vielleicht folgende Konstitutionsformel zukommt:



Die Beziehungen dieses Körpers $C_{13}H_{18}O_3$ zu den oben erwähnten beiden Isomeren $C_{13}H_{20}O_3$ (oder bei Wenigergehalt von zwei Wasserstoffatomen $C_{13}H_{18}O_3$) müssen noch festgestellt werden.

β-Citrylidenacetessigester.

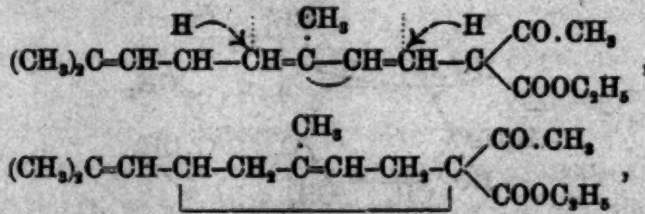
Dieser bisulfitunlösliche Ester wird sehr leicht durch Erhitzen des α-Citrylidenacetessigesters im trockenen Zustande erhalten. Annehmbare Konstitutionsformeln mit einem C-Sechsring ließen sich nicht ableiten. Versucht man den Übergang des α-Esters in den β-Ester unter Beibehaltung von Formeln mit offenen Ketten zu erklären, so kommt man für den β-Ester unter Berücksichtigung der oben erwähnten, bei α,β-ungesättigten Säuren bekannt gewordenen Doppelbindungswanderungen und der gleichfalls angeführten Beobachtungen über die Bisulfitlöslichkeit ungesättigter Ketone und Säureester für den β-Citrylidenacetessigester zu der Formel:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}H{-}CO{-}CH_3$$

Versuche, die Konstitution dieses Körpers durch oxydativen Abbau aufzuklären, hatten bisher keinen Erfolg. Nur indirekt ist die Konstitution dieses Körpers gestützt durch seine Beziehung zum β-Pseudocitrylidenacetessigester und dessen Säure, die wenigstens ein charakteristisches Oxydationsprodukt geliefert haben.

β-Pseudocitrylidenacetessigester.

Bei der Behandlung mit starkem Alkali geht der β-Citrylidenacetessigester in eine nicht mehr der gleichen Esterreihe angehörige Säure, die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure, über. Dabei könnte, nach den Oxydationsergebnissen zu schließen, ein sehr wohl möglicher Ringschluß stattgefunden haben:



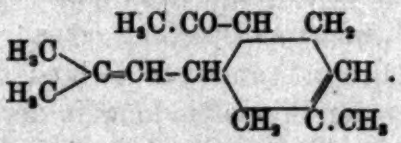
wobei zwei durch benachbarte Doppelbindungen und Carbonyle besonders beweglich gemachte Wasserstoffatome unter Konjugation der beiden mittleren Doppelbindungen bei der Verseifung gewandert sind. Die so gebildete Säure liefert bei der

Wiederesterifizierung einen neuen Citrylidenacetessigester, weshalb die Säure und ihre Ester als Pseudoverbindungen bezeichnet wurden.

Die obige Konstitution des β-Citrylidenacetessigesters und gerade dieser Ringschluß wurden angenommen, weil als oxydatives Abbauprodukt des β-Pseudocitrylidenacetessigesters eine leicht weiter oxydierbar Säure $C_8H_{12}O_3$ erhalten wurde, die ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduzierte, der daher die Konstitution zukommen dürfte:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}COOH.$$

Das aus der β-Pseudosäure entstehende β-Pseudojonon (Sehlers α-Jonon) hat hiernach wahrscheinlich folgende Konstitution:

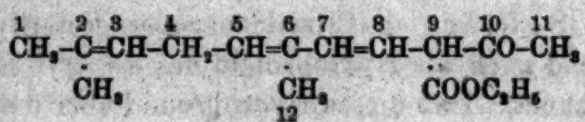


Bei der Behandlung mit Chlorzink geht der β-Citrylidenacetessigester in einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}$, ein β-Jonen, über, von dem noch nicht sicher feststeht, ob er der β-Pseudo- oder β-Isoreihe oder wegen seiner hohen Molekularrefraktion und seines auffallend niedrigen Siedepunktes gar einer acyclischen Reihe angehört.

β-Isocitrylidenacetessigester.

Analog dem Verhalten des α-Citrylidenacetessigesters erfuhr auch der β-Citrylidenacetessigester durch Anlagerung von Bromwasserstoff und seine Wiederabspaltung mit Soda eine Umlagerung, wobei er in ein etwas niedriger siedendes Isomeres, den β-Isocitrylidenacetessigester, überging, der eine Reihe charakteristischer Derivate lieferte. Über seine Konstitution lassen sich nur Vermutungen aufstellen, da der oxydative Abbau bisher zu keinem greifbaren Ergebnis führte.

Was die Einwirkung von Säuren auf einen Körper von der Konstitution



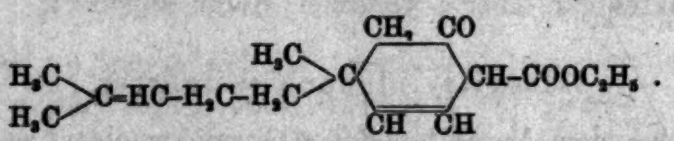
anlangt, so möge unter der Annahme, daß Säuren auch hier ringschließend einwirken, folgendes erwogen werden. Allgemein betrachtet könnten 6-gliedrige Ringe sich schließen zwischen den Kohlenstoffatomen

3 und 8	1 und 6	6 und 11
4 und 9	2 und 7	2 und 12.

Ein Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 8 würde sehr wahrscheinlich zu dem α-Isocitrylidenacetessigester führen.

Ein 4, 9-Ringschluß ergibt, wie oben ausgeführt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach den β-Pseudocitrylidenacetessigester, während bei der Vereinigung der Kohlenstoffatome 2 und 7 ein Körper erhalten werden sollte, der nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung einen Riechstoff liefern müßte, da er sich von Tiemanns α- und β-Jonon nur durch verschiedene Lage der Doppelbindung in der Seitenkette unterscheiden würde. Er besitzt aber keine Riechstoffeigenschaften.

Von den übrigen Möglichkeiten eines Ringschlusses zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 oder 6 und 11 oder 2 und 12 ist der Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 11 am wahrscheinlichsten. Unter Annahme dieser Ringschließung käme dem β-Isocitrylidenacetessigester folgende Konstitution zu:



Die Anlagerung des Bromwasserstoffs zum Hydrobromid (die beim β-Citrylidenacetessigester unter gleichzeitiger Ringschließung vor sich geht) würde beim β-Isocitrylidenacetessigester sehr wahrscheinlich in der Seitenkette stattfinden, so daß aus dem β-Ester und dem β-Isoester, den Tatsachen entsprechend, identische Hydrobromide sich ableiten.

Das Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters wurde bereits von Sehler aus mehrfach übergesiedetem (also teilweise umgelagerten) α-Citrylidenacetessigester mit Bromwasserstoff dargestellt (Sehlers α-Citrylidenacetessigesterhydrobromid, vorübergehend auch als Hydrobromid des β-Citrylidenacetessigesters bezeichnet). Daß dieses Hydrobromid aber der β-Isoreihe

angehört, ergibt sich daraus, daß bei Anlagerung von Bromwasserstoff an den β-Isocitrylidenacetessigester ein Hydrobromid entsteht, das mit Sehlers Hydrobromid vollkommen identisch ist.

Bei der Behandlung mit Natriumcarbonat geht das Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters unter Bromwasserstoffabspaltung in den β-Isoester über, aus dem durch Verseifen mit starken Alkalien eine Säure, die β-Isocitrylidenacetessigsäure dargestellt wurde, die bei der Reesterifizierung den β-Isoester zurücklieferte.

Die β-Isocitrylidenacetessigsäure spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und geht in ein Keton über, das als β-Isojonon bezeichnet wurde und ein Semicarbazon lieferte.

Zieht man für den β-Citrylidenacetessigester bereits Ringkörper in Frage, was immerhin möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich ist, so könnten für die β-Isoreihe auch Formeln mit Meta- und Parabrückenringen in Betracht kommen.

Wird Citral mit 2 Molekülen Acetessigester durch organische Basen kondensiert, so entsteht der Citrylidenbisacetessigester. Dieser Körper, der zu den 1,5-Diketonen gehört, zeigt nicht die verwickelten Isomerierscheinungen der bisher besprochenen Verbindungen der Citrylidenacetessigesterreihe.

Er wurde von Stang[1]) näher untersucht, der ihn nach Analogien bei schon bekannten 1,5-Diketonen[2]) in das entsprechende Cyclohexenon, Cyclohexanol, Cyclohexen und Cyclohexanon überführte, die anschließend an die Citrylidenacetessigesterderivate beschrieben werden sollen.

α-Citrylidenacetessigester.

(Ursprüngliches flüssiges Kondensationsprodukt),

$$CH_3\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{=}CH\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{=}CH\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}\text{–}CO\text{–}CH_3$$

Der α-Citrylidenacetessigester wird nach vielen Versuchen am besten dargestellt, wenn man gleiche Moleküle Citral (100 g) und Acetessigester (88 g) zusammengibt, das Gemisch

[1]) Diss. Heidelberg 1898.

[2]) Ber. 26, 1085 (1893); Ann. Chem. 281, 25 (1894); 288, 321 (1895); 289, 131 (1896); 297, 113 (1897) u. 303, 259 (1898).

mit Kältemischung (Eis und Kochsalz) auf etwa — 15° abkühlt, und innerhalb 15 Minuten unter Umrühren mit 72 Tropfen Piperidin versetzt, wobei ein Steigen der Temperatur über — 5° zu vermeiden ist. Das Kondensationsgemisch läßt man etwa 48 Stunden in der Kältemischung. Die niedrige Temperatur wird am besten dadurch innegehalten, daß man den Behälter mit Kältemischung in eine allseitig mit dicker Holzwolleschicht isolierte Holzkiste einstellt und die Kältemischung nach Bedarf (in 24 Stunden etwa zweimal) erneuert.

Nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung wird der Ester sofort mit dem gleichen Volumen etwa 20prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von Äther eine Viertelstunde lang zur Entfernung des Piperidins bei niedriger Temperatur durchgeschüttelt, da bei erhöhter Temperatur Gefahr vorliegt, daß unter dem Einfluß des Piperidins Umlagerung durch Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. Danach wird der Ester mit Wasser gewaschen, zur Entfernung von Citral und Acetessigester mit Natriumbisulfit geschüttelt, dann mit verdünnter Sodalösung und schließlich wiederholt mit wenig Wasser durchgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird mehrere Tage über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator unter Vermeidung des Eindringens von Wasserdämpfen bei Zimmertemperatur verdunstet. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie. Der Ester wurde gegen Licht geschützt aufbewahrt, da Beobachtungen vorlagen, daß er nach längerem Stehen wahrscheinlich unter dem Einfluß von Licht und Wärme teilweise in den β-Ester überging.

Der α-Citrylidenacetessigester bildet eine hellgelbe, schwach riechende Flüssigkeit, die nach sorgfältigem Trocknen beim raschen Fraktionieren im Vakuum unter 12 mm Druck nach Sehler bei 182—190° überging und bei der zweiten Fraktionierung bei 186° (12 mm) siedete. Spez. Gew. 1,0202 $\left(\frac{19°}{4°}\right)$, 0,9835 $\left(\frac{70°}{4°}\right)$, n_D 1,50645 (19°) Mol.-Ref. Gef. 76,93, Ber. Γ_1 76,35.[1]) Die Analyse ergab für den α-Citrylidenacetessigester stimmende Zahlen:

---

[1]) Allen folgenden theoretischen Berechnungen der Molekularrefraktionen sind die in Fr. Eisenlohr, Spektrochemie organischer

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3$:		Gefunden: [1])	
C	72,72	73,05	72,98 %
H	9,09	9,34	9,32 „ .

Nach mehrfachem Destillieren wurde der Siedepunkt des Esters zu etwa 178° (12 mm) bestimmt mit dem spez. Gew. um 1,000. Diese erheblichen Abweichungen von Sehlers Angaben sind auf die beim Sieden vor sich gehende Umlagerung in den β-Ester zurückzuführen (s. daselbst).

Um jeder Veränderung des α-Esters durch Sieden, wobei der Siedepunkt allmählich bis auf 168° (12 mm) fällt und das spez. Gewicht auf 1,033 steigt, vorzubeugen, ist die weiter unten beschriebene Umwandlung in den α-Isoester schließlich mit undestilliertem Rohprodukt durchgeführt.

Der α-Ester ist schwer verseifbar und liefert mit ganz konzentrierten Alkalien ölige Säuren, die noch nicht näher untersucht wurden, die aber bei der Abspaltung von Kohlendioxyd kein Pseudojonon und keinen Riechstoff (Jonon) lieferten.[2]) Der α-Ester ist beim Kochen mit wäßrigen Bisulfitlaugen leicht

---

Verbindungen, Stuttgart 1912 angegebenen, neu berechneten Atomrefraktionen zugrunde gelegt, ohne vorerst die „Exaltationen" nach J. W. Brühl [Ber. 40, 885 (1907)] zu berücksichtigen, die durch Konjugation von Doppelbindungen und sonstige „komplizierende Einflüsse" nach Auwers und Eisenlohr, „einfach oder mehrfach, seitlich oder zentral" gestört werden. Da bei der vorliegenden Untersuchung in der Citralreihe seiner Zeit nur Refraktionen und noch nicht die heute als wertvoller erkannten Dispersionen gemessen wurden, und da ferner in dieser Reihe die Beurteilung der Ergebnisse auch in chemischer Hinsicht wegen der vielfachen Ringschließungen, Wanderungen von Doppelbindungen und möglichen Konjugationen recht verwickelt liegen, so wird zunächst von einer eingehenden Bewertung der Molekularrefraktionen zur Konstitutionsbestimmung abgesehen. Vor dem Kriege hat Gustav Oelbermann auf meine Veranlassung begonnen, auch die Dispersionen dieser Körper zu messen. Die Untersuchung wurde aber durch den Krieg unterbrochen. Sobald sie beendigt sein wird, sollen die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Konstitution gewürdigt werden.

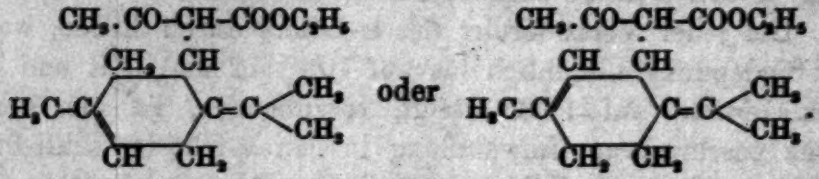
[1]) Die Originalzahlen der Analysen sind bei den älteren Untersuchungen durch Einfluß des seiner Zeit gemachten Vorschlages der deutsch. chem. Ges. [vgl. Ber. 25, 3562 (1892)], leider nicht aufbewahrt worden. Im folgenden sind diese Analysen ohne Originaldaten wiedergegeben.

[2]) Vgl. dagegen D.R.P. 124227.

löslich und bildet ein öliges Hydrobromid, das nach Steinle[1]), wie oben erörtert, das Bromatom sehr wahrscheinlich in β-Stellung enthält.

Aus dem Hydrobromid entstand mit Phenylhydrazin kein Pyrazolon[2]), sondern es bildete sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff der feste α-Isocitrylidenacetessigester.

α-Isocitrylidenacetessigester (Terpinolenylacetessigester),



Man löst 100 g des ursprünglichen α-Esters in 50 g Äther und läßt unter Rühren 93 g Eisessigbromwasserstoff (33prozent.) gleich 1 Mol. Bromwasserstoff eintropfen, wobei man durch Kühlen mit Kältemischung Sorge trägt, daß die Temperatur nicht über + 5° steigt. Das entstehende Bromwasserstoffanlagerungsprodukt, das nur im öligen Zustande gewonnen werden konnte, verarbeitet man sogleich weiter. Man neutralisiert den Eisessig bei einer Temperatur unter 20° mit 58 g Kaliumhydroxyd in etwa 70 ccm Wasser, hebt das sich abscheidende gelbe Öl im Scheidetrichter von der wäßrigen Kaliumacetatlösung ab und siedet es mit 115 g krystallisierter Soda in 200 ccm Wasser bis es bromfrei geworden ist. Alsdann nimmt man das Öl in wenig Äther auf, trennt von der Sodalösung, trocknet über entwässertem Glaubersalz und unterwirft es der Vakuumdestillation. Der Ester siedet unter 12 mm Druck bei 164°. Das Destillationsprodukt enthält neben einem langsam festwerdenden Ester noch geringe Mengen ölige Substanzen.

Um rasch reinen festen Ester zu erhalten, verfährt man am besten so, daß man viele Fraktionen auffängt und sie womöglich mit einigen Krystallen des festen Esters von selbsterstarrenden Fraktionen animpft. Nach mehreren Tagen saugt man die öligen Bestandteile des Destillates ab und reinigt das verbleibende feste Produkt durch Umkrystallisieren aus 80prozent.

---

[1]) Steinle, Diss. Heidelberg 1909.

[2]) Vgl. Ber. 28, 958 (1895) und 38, 1114 (1905).

Alkohol. Der Ester krystallisiert in schönen großen, farblosen, rhombischen Tafeln, die rein bei 69° schmelzen und dann völlig geruchlos sind. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sowie unlöslich in Wasser.

Da die beschriebene Umlagerung des α-Esters in den α-Isocitrylidenacetessigester recht zeitraubend ist, versuchte Steinle die Umlagerung unter dem Einfluß von Phosphorsäure durchzuführen. Der erste Versuch gelang; die Ausbeute war nahezu quantitativ. Eigentümlicherweise konnten die geeigneten Versuchsbedingungen von Steinle trotz vieler Mühe nicht festgelegt werden.

Auch mit Anilin läßt sich das Hydrobromid des α-Citrylidenacetessigesters unter Bromwasserstoffabspaltung in den α-Isocitrylidenacetessigester überführen.

Früher schon entstand derselbe Körper nach Sehler durch Behandlung des zweimal übergesiedeten α-Citrylidenacetessigesters mit verdünnter Schwefelsäure: 100 g des Esters wurden von Sehler 24 Stunden mit 50 Tropfen 30prozent. Schwefelsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Das entstehende Produkt ging unter 14 mm Druck zum Teil bei 163—167° über und erstarrte nach kurzer Zeit zu weißen Krystallen. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug damals, infolge Verwendung eines teilweise durch Sieden umgelagerten Esters, nur etwa 30%.

Ebenso bildete sich der gleiche feste Ester (Schmp. 68°) nach Sehler aus dem rohen Gemenge der Bromwasserstoffadditionsprodukte des zweimal destillierten ursprünglichen Esters.

Das bei $\frac{70°}{4°}$ bestimmte spez. Gewicht des α-Isoesters ergab 1,0056.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Citrylidenacetessigesters:

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3$:		Gefunden:	
C	72,72	72,86	73,01 %
H	9,09	9,47	9,38 „ .

Bei Anlagerung von Bromwasserstoff an α-Isocitrylidenacetessigester und Wiederabspaltung des Bromwasserstoffs mit

Soda wurde nach Mechtersheimer der α-Isoester unverändert zurückerhalten.

15 g des α-Isocitrylidenacetessigesters (Schmp. 68°) wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter Kühlung in Kältemischung 15 g einer 33prozent. Eisessigbromwasserstoffsäure eingetropft. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurden 40 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser zur Neutralisation der Essigsäure unter Kühlung hinzugegeben. Das sich abscheidende gelbe, dickflüssige Hydrobromid[1]) wurde 12 Stunden mit 18 g Krystallsoda in 15 ccm Wasser lebhaft gekocht. Das bromfrei gewordene Öl erstarrte zu weißen Krystallen vom Schmp. 69° und gab beim Verseifen, wie unten folgt, die α-Isocitrylidenacetessigsäure vom Schmp. 175°.

α-Isocitrylidenacetessigsäure (Terpinolenylacetessigsäure).

Der feste, bei 69° schmelzende α-Isocitrylidenacetessigester ist schwer zu verseifen. Die Verseifung gelang zuerst Sehler beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck bei höherer Temperatur.

5 g α-Isocitrylidenacetessigester wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd in 20 g Alkohol gelöst und 3—4 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Säure ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei 160—164°, und wenn aus Alkohol umkrystallisiert, bei 175° unter Kohlendioxydentwicklung.

Die Analyse ergab für Citrylidenacetessigsäure:

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3$:		Gefunden:	
C	71,18	70,67	70,79 %
H	8,47	8,74	8,83 „ .

Die von Sehler benutzte Verseifungsmethode ist für die Herstellung größerer Mengen dieser Säure schlecht brauchbar. Man verfährt nach Stötzner und nach Steinle besser folgendermaßen:

---

[1]) Auch vom α-Isoester wurde trotz vieler Versuche stets nur ein öliges Bromwasserstoffadditionsprodukt erhalten.

50 g reiner Ester, Schmp. 69°, werden mit 150 g Kali in 125 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Darauf konzentriert man die Lauge durch Abdestillieren, bis ein eingesetztes Thermometer 200—205° zeigt und das Kaliumsalz der Säure sich als fester, brauner Kuchen kraterartig an der Wand des Kolbens absetzt. Man kann jetzt die überschüssige Lauge, ehe sie durch Erkalten erstarrt, von dem entstandenen festen Salz abgießen. Das Salz wird in viel kaltem Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert, der gelöste Äther verdunstet, die Lösung filtriert und daraus durch Zutropfen von etwa 50prozent. Schwefelsäure die Citrylidenacetessigsäure unter Umrühren gefällt. Sie wird auf der Nutsche abgesaugt und mit viel Wasser von der Kaliumsulfatlösung befreit. Schmelzpunkt des Rohproduktes 165°, aus 90prozent. Alkohol umkrystallisiert 175°.

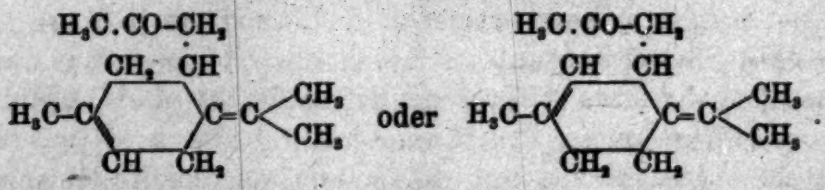
Reesterifizierung der α-Isocitrylidenacetessigsäure.

Nach dem Ergebnis der nachfolgenden Reesterifizierung der α-Isocitrylidenacetessigsäure ist bei der Verseifung des α-Isocitrylidenacetessigesters mit der sehr konzentrierten Kalilauge keine Umlagerung eingetreten. Die Esterifizierung der α-Isosäure gelang R. Steinle nicht durch Stehenlassen oder Erwärmen der Säure mit Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure, da entweder Kohlendioxyd, unter Bildung des weiter unten beschriebenen Ketons, abgespalten wurde oder keine Veränderung der Säure eintrat. Die Esterifizierung gelang aber leicht durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl:

6 g der reinen Säure wurden zunächst mit möglichst wenig Alkohol in Lösung gebracht und mit kaltem Wasser wieder ausgefällt; dies Verfahren war nötig, um die schwer netzbare Säure in Amoniak leicht löslich zu machen. Die fein verteilte Säure wurde dann mit weniger als der berechneten Menge konzentriertem Ammoniak in Lösung gebracht, eine geringe Menge ungelöst gebliebene Säure abfiltriert und aus der Lösung mit überschüssigem Silbernitrat das Silbersalz gefällt, das der Reihe nach mit Wasser, absolutem Alkohol und schließlich absolutem Äther unter Ausschluß von feuchter Luft gewaschen wurde. Das völlig trockene Silbersalz wurde

mit der berechneten Menge Jodäthyl in 20 ccm absolutem Äther auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr erhitzt. Die Esterifizierung gelang auf diese Weise quantitativ. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (69°) zeigten, daß der nämliche Ester, aus dem die Säure durch Verseifung hervorging, wiedergewonnen wurde.

α-Isojonon (Terpinolenylaceton),



Die α-Isocitrylidenacetessigsäure geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in α-Isojonon über. Hierzu wurden 20 g der Säure im Paraffinbade am Rückflußkühler eben über ihren Schmelzpunkt auf 180° erhitzt. Wenn man diese Temperatur nicht zu schnell erreicht und nicht darüber hinausgeht, so erfolgt die Kohlensäureabspaltung im ruhigen, gleichmäßigen Strome und ist in ungefähr 40 Minuten beendet. Man erhält ein gelbliches Öl, das im Vakuum wasserhell unter 23 mm Druck bei 122° übersiedet. Sein Geruch ist schwach terpenartig.

Spez. Gew. 0,9500 $\left(\frac{22°}{4°}\right)$; n_D 1,5021 (22°). Mol.-Refr.: Ber. Γ_1 59,11. Gef. 59,61.

Die Analyse wies auf die Zusammensetzung eines Jonons.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:		Gefunden:
C	81,25	81,09 %
H	10,42	10,86 „ .

α-Isojononsemicarbazon.

Aus dem α-Isojonon läßt sich ein Semicarbazon sehr leicht erhalten, wenn man das Jonon mit der wäßrigen Lösung eines Semicarbazidsalzes unter Zusatz von Natriumacetat und nur wenig Eisessig einige Zeit schüttelt. Das Semicarbazon bildet weiße Krystalle, die im rohen Zustande bei 199°, nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Äther,

Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol und Eisessig.

Berechnet für $C_{14}H_{23}ON_3$:		Gefunden:
N	16,86	16,55 %.

Darstellung von zwei Säuren $C_{14}H_{24}O_5$ und $C_{12}H_{22}O_4$ aus α-Isocitrylidenacetessigsäure.[1])

Säure $C_{14}H_{24}O_5$: 10 g α-Isocitrylidenacetessigsäure wurden mit einem geringen Überschuß an Soda in 100 ccm Wasser in Lösung gebracht und unter Umrühren mit 10 prozent. Kaliumpermanganatlösung — 12 g Permanganat in 120 ccm Wasser — aus dem Tropftrichter sehr allmählich, in etwa 40 Minuten, versetzt. Dabei wurde durch Hineinwerfen kleiner Eisstückchen die Temperatur stets unter +3° gehalten. Auch nach Beendigung des Zufließens der Permanganatlösung wurde noch etwa 30 Minuten gerührt, da der Braunstein dann besser ausgeflockt wurde. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde mit Kohlensäure übersättigt, wodurch sie sich beim Einengen auf dem Wasserbade weniger dunkel färbte und ein reineres Reaktionsprodukt lieferte. Die nochmals filtrierte und durch sorgfältiges Ausäthern von öligen Verunreinigungen befreite Lösung wurde nach dem Verdampfen des gelösten Äthers unter Kühlung mit Kältemischung mit 50 prozent. Schwefelsäure unter ständigem Rühren tropfenweise angesäuert. Die feste, stark gefärbte Säure wurde auf dem Tonteller abgepreßt und durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Ligroin oder Benzol von einem Teile der Verunreinigungen befreit. Sie schmilzt roh bei 171°; aus 40 prozent. Alkohol umkrystallisiert, zeigte sie rein den Schmp. 192°. Sie ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Aceton leicht löslich, in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich; in kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem Wasser leichter löslich.

0,1749 g gaben 0,3962 g CO_2 und 0,1373 g H_2O.
0,1894 g gaben 0,4304 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5$:	$C_{14}H_{24}O_5$:	Gefunden:	
C	62,2	61,7	61,81 61,97 %
H	8,1	8,9	8,78 8,41 „ .

[1]) Über Zusammensetzung und Konstitution der Körper vgl. auch den theoretischen Teil.

Säure $C_{12}H_{22}O_4$: 10 g α-Isocitrylidenacetessigsäure wurden mit 13,4 g Kaliumpermanganat in 134 ccm Wasser, wie bei der Säure $C_{14}H_{24}O_5$, behandelt und verarbeitet. Die so entstehende rohe, stark verunreinigte Säure schmilzt unscharf zwischen 145 und 160°. Ihre Krystallisation bietet große Schwierigkeiten. Sie mußte aus einer Mischung von 80 Teilen Alkohol und 20 Teilen Wasser umkrystallisiert werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Säure äußerst leicht Wasser abspaltet unter Bildung eines neutralen Körpers vom Schmp. 111°, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Wasserabspaltung erfolgt so leicht, daß diese Erscheinung neben dem Schmelzpunkt stets zur Identifizierung der Säure benutzt werden konnte. Um die Wasserabspaltung herbeizuführen, genügt schon ein wenige Minuten andauerndes Sieden der freien Säure in wäßriger Lösung.

Die umkrystallisierte Säure schmilzt rein bei 183,5°; sie krystallisiert in ganz feinen Nädelchen, die auch nach wiederholtem Umkrystallisieren ganz schwach braunstichig blieben. Sie ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Aceton leicht löslich, in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich, in kaltem Wasser kaum, leichter aber in heißem Wasser unter teilweiser Wasserabspaltung löslich.

0,1477 g gaben 0,3406 g CO_2 und 0,1262 g H_2O.
0,1526 g gaben 0.3506 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.

Berechnet für	$C_{12}H_{20}O_4$:	$C_{12}H_{22}O_4$:	Gefunden:	
C	63,2	62,6	62,89	62,66 %
H	8,8	9,6	9,57	9,75 „ .

0,2641 g Säure (in wenig Wasser suspendiert) verbrauchten 10,6 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (Phenolphtalein): Ber. für ein Carboxyl: 11,4 ccm. Die Säure ist also einbasisch.

Die so erhaltene neutrale Salzlösung wurde benutzt, um festzustellen, ob die Eigenschaft der Wasserabspaltung nur der freien Säure zukommt, oder ob auch das Natronsalz die gleiche Veränderung zeigt. Die Lösung wurde 2 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten und alsdann im Wasserbade konzentriert. Durch Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde die unveränderte Säure vom Schmp. 183,5° zurückerhalten.

Darstellung von zwei isomeren Körpern $C_{12}H_{20}O_3$ [1]) vom Schmp. 111° und Schmp. 94°.

2 g der rohen Säure $C_{12}H_{22}O_4$ wurden mit 5 ccm Wasser eine Stunde im Sieden erhalten. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieb ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Öl von angenehmem, schwach terpentinartigen Geruch ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der Körper zeigt roh den Schmp. 98—100°, läßt sich sehr gut aus Ligroin umkrystallisieren und schmilzt dann bei 111°. Der Körper ist leicht löslich schon in kaltem Alkohol, Chloroform, Essigester und Eisessig. In Wasser oder Äther ist er kalt löslich, heiß leichter löslich; in kaltem Ligroin oder Benzol kaum löslich, heiß leicht löslich; in Aceton ist er unlöslich.

Der Körper bildet feine Nädelchen, die sich strahlenförmig zu flachen, radartigen Gebilden ordnen. Er ist neutral und wird auch durch Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge nicht verändert.

0,1409 g gaben 0,3505 g CO_2 und 0,1241 g H_2O.
0,1380 g gaben 0,3438 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

Berechnet für	$C_{12}H_{18}O_3$:	$C_{12}H_{20}O_3$:	Gefunden:	
C	68,6	67,9	67,85	67,95 %
H	8,6	9,5	9,85	9,76 „ .

Er reagiert mit p-Bromphenylhydrazin (vgl. unten). Benzoyl- oder Acetylderivate konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Bemerkt sei noch, daß dieser Körper wegen seiner Wasserlöslichkeit und guten Krystallisationsfähigkeit bei Weiterführung der Untersuchung das geeignetste Ausgangsmaterial sein dürfte.

Wurde die Säure $C_{12}H_{22}O_4$ durch mehrfaches Umkrystallisieren vollkommen gereinigt und dann im Vakuum erhitzt, so ging unter 23 mm Druck, nach vorübergehendem Fall des Vakuums (durch Wasserabspaltung), bei 180° eine farblose, zähflüssige Substanz über, die nach 3 Tagen erstarrte. Der Körper schmolz roh bei 90°; durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt nicht über 94° gesteigert werden. Ein Mischschmelzpunkt dieses Körpers mit ungefähr

[1]) Vgl. S. 309 Fußnote 1.

gleichen Teilen des oben beschriebenen Körpers vom Schmp. 111° ergab eine Schmelzpunkterniedrigung auf 73°. In der Krystallgestalt unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von der des Körpers vom Schmp. 111°. Er krystallisiert in derben Krystallen, anscheinend Rhomboedern. In kaltem Ligroin ist er etwas leichter löslich als der Körper vom Schmp. 111° und krystallisiert erst aus der stark eingeengten Lösung. Er ist mit dem Körper vom Schmp. 111° isomer und verwandelt sich allmählich von selbst in ihn. Nach vierwöchigem Aufbewahren des Körpers vom Schmp. 94° waren die Rhomboeder milchig getrübt unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Krystallgestalt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 111°. Bei erneutem Umkrystallisieren nahm er die diesem eigentümliche Gestalt an. Durch Erhitzen mit Alkali wird die Umwandlung in den höher schmelzenden Körper sogleich erzielt.

Reaktionsprodukt des Körpers $C_{12}H_{20}O_3$ vom Schmp. 111° mit p-Bromphenylhydrazin: 0,2 g des Körpers (Schmp. 111°) wurden in 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit 0,3 g reinem p-Bromphenylhydrazin in wenig Eisessig versetzt und die Erwärmung sogleich unterbrochen. Etwa innerhalb einer Stunde scheidet sich ein hellbraunes, körnig-krystallinisches Kondensationsprodukt aus. Der Körper wurde abfiltriert, zur Entfernung von überschüssigem p-Bromphenylhydrazin mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis diese farblos ablief, dann mit Wasser und endlich mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen. Er krystallisiert aus 80 prozentigem Alkohol. Der Rohschmelzpunkt lag bei 153—160°, der des gereinigten Körpers bei 174°.

0,2464 g gaben 17,5 ccm N bei 29° und 759 mm.
0,1983 g gaben 12,9 ccm N bei 27° und 758 mm.

Ber. für $C_{18}H_{22}O_2N_2Br$:	$C_{18}H_{25}O_3N_2Br$:	Gefunden:	
N 7,4	7,3	7,70	7,12 %.

Darstellung eines Körpers $C_{13}H_{18}O_4$ (vgl. S. 309 Fußnote 1) durch Oxydation des α-Isocitrylidenacetessigesters mit Chromsäure.

10 g (1 Mol.) α-Isocitrylidenacetessigester wurden in 50 g Eisessig gelöst und unter ständigem Rühren allmählich mit 15 g (1 Mol.) Chromsäureanhydrid in wenig Wasser unter lang-

samem Eintropfen oxydiert. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung unter +3° gehalten. Das Oxydationsgemisch wurde sodann 2 Tage sich selbst überlassen und endlich 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die jetzt dunkelgrüne Lösung wurde in 400 ccm Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherschicht wurden mit Sodalösung die Säuren entzogen und etwas Chromiacetat zerstört. Nach dem Trocknen über Glaubersalz wurde der Äther im Vakuum abgedunstet. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, das nach einigen Tagen zu durchsichtigen Tafeln erstarrte. Die Krystalle zeigten den Rohschmp. 41°. Natronlauge nimmt den Körper unter starker Dunkelfärbung auf. Der Versuch, ihn durch Krystallisation zu reinigen, scheiterte an dem niedrigen Schmelzpunkte; aus Ligroin und Benzol schied er sich ölig ab. In Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform und Äther ist der Körper in der Kälte löslich, in Wasser unlöslich. In Benzol und Ligroin ist die Substanz kalt kaum, heiß leicht löslich. Aus abdunstendem Alkohol wurden Krystalle erhalten und der Schmelzpunkt auf 42° hinaufgetrieben. Da der Körper anfangs immer ölig herauskam und dann erst allmählich an der Luft erstarrte, war es nicht möglich, ein für die Elementaranalyse einwandfreies Material zu erhalten. Eine Reinigung durch Fraktionierung war wegen der geringen Ausbeute unmöglich. Die Darstellung eines Semicarbazons half aus dieser Verlegenheit.

Semicarbazon des Körpers $C_{13}H_{18}O_4$: Gleiche Teile des Körpers vom Schmp. 42° und Semicarbazidchlorhydrat wurden in gesättigter heißer alkoholischer Natriumacetatlösung eine Stunde geschüttelt. Das sich bildende Öl wird nach eintägigem Stehenlassen krystallinisch. Es schmilzt roh bei 175° und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 80 proz. Alkohol bei 193°. Das Semicarbazon krystallisiert in gelblichweißen Nädelchen, die in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Äther löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich sind. In Benzol ist es kalt kaum, heiß merklich löslich.

0,1198 g gaben 0,2507 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
0,1093 g gaben 0,2293 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.
0,0726 g gaben 9,15 ccm N bei 18° und 755 mm.

Ber. für	$C_{14}H_{19}O_4N_3$:	$C_{14}H_{21}O_4N_3$:	Gefunden:		
C	57,3	56,9	57,07	57,21	— %
H	6,5	7,2	7,36	7,43	— „
N	14,3	14,3	—	—	14,40 „ .

Die Oxydation des α-Isojonons in Eisessig mit Chromsäureanhydrid bei niedriger Temperatur führte in sehr geringer Menge zu einem Körper vom Siedep. 168—171° (22,5 mm), der im Laufe einer Woche Krystalle abschied vom Schmp. 58°. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Die geringe Substanzmenge (0,1 g) wurde mit wenig Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysiert:

0,0969 g gaben 0,2445 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C 68,53	68,81 %
H 8,64	8,80 „ .

β-Citrylidenacetessigester,

$$CH_3\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{=}CH\text{–}CH_2\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{–}CH\text{=}CH\text{–}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{–}CO\text{–}CH_3$$

Wird der α-Citrylidenacetessigester trocken erhitzt, so geht er in eine bisulfitunlösliche Form über, die β-Citrylidenacetessigester genannt werden soll.

Bereits Sehler machte die Beobachtung, daß sich erst nach zweimaliger Destillation im Vakuum das ursprüngliche Kondensationsprodukt zu einer teilweise festen Substanz verseifen ließ. Stötzner, der die Sehlerschen Verseifungsresultate nachprüfte, fand, daß die feste Säure in wesentlich besserer Ausbeute entsteht, wenn der α-Citrylidenacetessigester mindetens fünfmal im Vakuum destilliert „vielfach gereinigt“ wurde.

Später hat sich herausgestellt, daß der zur festen Säure führende Ester eine neue Form des Ausgangsmaterials ist, die am besten durch längeres Erhitzen des α-Esters in möglichst trockenem Zustande erhalten wird.

Zur Darstellung des β-Citrylidenacetessigesters verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Der gut getrocknete α-Ester wird der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei zur Vermeidung von Wasserzutritt

aus der Wasserluftpumpe ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zwischengeschaltet wird. Die bei wiederholtem Destillieren übergehende vollständig trockene Hauptfraktion wird alsdann im Vakuum unter Rückflußkühlung und Einschaltung eines Rohres mit Phosphorpentoxyd vor die Wasserstrahlpumpe 8 Stunden auf etwa 180° erhitzt. Das Erhitzen kann auch ohne Vakuum 8—10 Stunden im Ölbade erfolgen (Temperatur des Ölbades 230°), wobei ebenfalls Eintritt von Feuchtigkeit durch Aufsetzen eines Trockenrohres auf den Kühler peinlichst zu vermeiden ist. Der ursprünglich gelbe Ester nimmt dabei eine etwas dunklere Färbung an und siedet dann konstant bei 168° (12 mm). Man erhält nahezu den ganzen Ester zurück.

Der Ester ist zum Unterschiede vom α-Ester in Alkalibisulfitlauge auch beim Kochen gänzlich unlöslich.

1. Ein bei 170—171° (12 mm) siedender (nicht ganz umgelagerter) Ester ergab: Spez. Gew. 1,0193 $\left(\frac{16°}{4°}\right)$; n_D 1,5053 (16°).

2. Ein Ester vom Siedep. 168° (12 mm) ergab: Spez. Gew. 1,0329 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$; n_D 1,5072 (20°).

Mol.-Refr.: Ber. Γ_3 76,35. Gef. 1. 76,92; 2. 76,09.

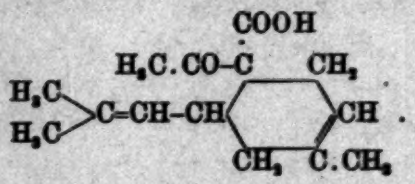
Um die Konstitution dieses β-Citrylidenacetessigesters zu ermitteln, führte G. Mechtersheimer verschiedene oxydative Abbauversuche aus, ohne bisher Erfolg zu haben:

Verfährt man wie bei der Oxydation des α-Isocitrylidenacetessigesters mit Chromsäureanhydrid in Eisessig, so lassen sich (unter Verwendung von 6 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Ester) geringe Mengen eines sauren Produktes vom Siedep. 140 bis 145° (15 mm) isolieren, die aber zur Untersuchung nicht ausreichten. Die bei diesen Versuchen gewonnenen neutralen Produkte siedeten bei 155—160° (12 mm) und konnten ihrer geringen Menge wegen ebenfalls nicht weiter untersucht werden.

Oxydationsversuche mit Permanganat oder mit Salpetersäure gaben bisher auch keine Aufklärung über die Konstitution des Esters. Es wäre wünschenswert, daß diese Versuche durch Oxydation mit Ozon nach Harries' Methode erneut in Angriff genommen würden.

Aus den in der Einleitung angeführten Gründen wird dem Ester die oben angegebene Konstitution als wahrscheinlich zugeschrieben.

β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (aus dem β-Citrylidenacetessigester durch Verseifen mit Alkali erhalten),



Die Verseifung des β-Citrylidenacetessigesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge gelang zuerst Sehler, der aus 10 g eines durch vielfaches Übersieden des α-Esters gebildeten β-Esters im besten Falle 6 g trockene, rohe Säure vom Schmp. 113—119° erhielt. Die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure ist in Wasser unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig. Nach dem Umkrystallisieren aus 80 prozent. Alkohol schmolz sie bei 138° unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3$:		Gefunden:	
C	71,18	70,89	70,91 %
H	8,47	8,70	8,85 „ .

Besser und einfacher gelingt die Verseifung nach Stötzner durch Sieden mit sehr konzentrierter wäßriger Kalilauge. Bei geeigneter Konzentration erstarrt dann allmählich der auf der Kalilauge schwimmende Ester unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure zu einer festen Krystallmasse, der nur wenig Harz anhaftet. Während des Erkaltens des Verseifungsgemisches kann die noch flüssige Kalilauge vom Kaliumsalz zum größten Teile abgegossen werden, da sie, wie besondere Versuche zeigten, keine Säure mehr gelöst enthielt. Das Kaliumsalz wird in Wasser aufgelöst, und dann die etwas trübe Lösung wiederholt ausgeäthert. Der in Wasser gelöst bleibende Äther wird verdampft und die wäßrige Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Die Säure fällt alsdann in festen Krystallen aus.

Aus 10 g Ester wurden 6,8 g rohe Säure (75 % der Theorie) erhalten, die einen Schmelzpunkt von 114—121° zeigte. Nach dem Umkrystallisieren zeigte die Säure den Schmelzp. 130°, der nicht bis auf 138° erhöht werden konnte.

Die Ergebnisse von Stötzner und noch mehr die von

Sehler litten daran, daß die Verseifung mit noch nicht völlig in die β-Verbindung umgelagertem Ester ausgeführt war.

Mechtersheimer ging bei der Verseifung von völlig reinem, nach der obigen Vorschrift dargestellten β-Citrylidenessigester aus und verseifte ihn zweckmäßig mit etwas verdünnterer Kalilauge. Er nahm auf 10 g Ester 30 g Kaliumhydroxyd und 25 g Wasser und erhielt das Gemisch 10 Stunden im Sieden. Danach mußte erst ein Teil des Wassers abdestilliert werden, bis das auf der Kalilauge schwimmende ölige Salz der Säure allmählich zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Die weitere Verarbeitung erfolgte dann wie angegeben.

Wie Stötzner nachwies, liefert diese Säure bei der Esterifizierung nicht den β-Citrylidenacetessigester zurück, sondern einen isomeren festen Ester, den β-Pseudocitrylidenacetessigester, der seinerseits beim Verseifen die Ausgangssäure zurückliefert. Aus diesem Grunde wurde die aus dem β-Citrylidenacetessigester erhaltene Säure β-Pseudocitrylidenacetessigsäure genannt.

β-Pseudocitrylidenacetessigester.

Schon Sehler bringt die kurze Notiz, daß die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (Sehlers α-Säure), mit Alkohol unter Zugabe weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, ein in verdünnten kalten Alkalien unlösliches Öl lieferte, das nach kurzer Zeit erstarrte. Das Rohprodukt schmilzt nach Sehler von 88—96°. Stötzner, der diese Versuche wiederholte, erhielt auf die von Sehler angegebene Weise aus 2,5 g Säure nur etwa 0,2—0,3 g des festen Esters, da beim Sieden mit Alkohol und Schwefelsäure bereits starke Kohlendioxydentwicklung stattfindet.

Wurden dagegen 2 g Säure in 20 g Alkohol unter Zusatz von 5 Tropfen 25prozent. Schwefelsäure 3 Stunden auf etwa 60° erhitzt, so wurden 1,2 g des Esters erhalten. Auch bei Zimmertemperatur erhält man mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Ausbeute.

Aus Ligroin erhält man große, deutlich ausgebildete Krystalle, die nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 99 bis 100° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol,

Äther, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Benzol und Ligroin. Die Lösungen in Benzol und Äther hinterlassen bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels große, wohlausgebildete, meßbare Krystalle.

Beim Esterifizieren der Säure entstand demnach nicht der Ausgangsester [flüssig, Siedep. 168° (12 mm)], sondern ein neuer Ester (Schmp. 99—100°), der bei der Verseifung mit Kalilauge die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure zurücklieferte.

Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß sich der β-Citrylidenacetessigester beim Verseifen mit starker Kalilauge umlagert. Es ist wahrscheinlich, daß die Umlagerung in der in der Einleitung angegebenen Weise vor sich geht. Die Analyse lieferte Werte, die auf einen Citrylidenacetessigester schließen lassen.

0,1379 g gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3$:		Gefunden:
C	72,72	73,09 %
H	9,09	9,23 „ .

Abbauprodukt der β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (3-Methyl-2-butenyl)-Brenztraubensäure, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}COOH$.

Die Konstitution der β-Pseudocitrylidenacetessigsäure wird durch die Ergebnisse bei der Oxydation mit wäßrig-alkalischer Kaliumpermanganatlösung gestützt. Die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure lieferte hierbei mit etwa zwei Atomen Sauerstoff noch nichts Faßbares. Bei der Oxydation mit drei und vier Atomen Sauerstoff wurden regelmäßig saure, braune Öle erhalten, deren weitere Untersuchung schwer war; dagegen gelang es, bei der Einwirkung von etwa sechs Atomen Sauerstoff ein festes, krystallinisches Abbauprodukt zu fassen:

5 g β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (Schmp. 128°) wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung und lebhaftem Rühren mit 1340 ccm einer 1 prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Permanganatlösung wurde mittels eines Tropftrichters innerhalb 2—3 Stunden zugegeben und eine Temperaturerhöhung über + 5° vermieden. Das dunkel-

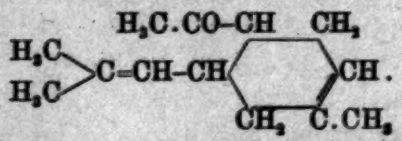
braune Reaktionsgemisch wurde zur besseren Abscheidung des Braunsteins kurze Zeit erhitzt, der Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Eindampfen schied sich oft nochmals eine geringe Menge Braunstein ab, die ebenfalls abfiltriert wurde. Die auf etwa 20 ccm eingeengte, dunkelbraune, alkalische Lösung wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit etwa 30prozent. Schwefelsäure übersättigt. Die saure Lösung wurde dreimal gut ausgeäthert und die ätherische Lösung über Glaubersalz getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert war, schied sich aus dem zurückgebliebenen gelben Öl nach kurzer Zeit eine Säure in weißen Krystallen ab, die bei 182—190° schmolz. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol. Aus 20prozent. Alkohol schied sie sich in weißen Nadeln ab, die bei 192° unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung schmolzen und ein braunes Öl bildeten, das bisher nicht weiter untersucht wurde. In verdünnter Sodalösung entfärbt die Säure Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von Braunstein. Ihre ammoniakalische Lösung reduziert eine ammoniakalische Silberlösung in gelinder Wärme unter Bildung eines Silberspiegels und Abscheidung von grauschwarzem metallischen Silber. Erhitzt man die Säure zuvor bis zur Abspaltung von Kohlendioxyd, so reduziert das zurückbleibende Öl ammoniakalische Silberlösung auch in der Kälte. Die oben angenommene Konstitution der Säure ist mit diesen Eigenschaften gut vereinbar und steht auch mit der für die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure angenommenen Konstitution in Einklang.

Die Ausbeute an Säure war immer schlecht; aus 5 g β-Pseudocitrylidenacetessigsäure wurden nur 0,9 g der Säure (27% der Theorie) erhalten.

0,1001 g gaben 0,2255 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,1099 g gaben 0,2466 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
0,0926 g gaben 0,2076 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:		Gefunden:		
C	61,54	61,44	61,20	61,14 %
H	7,69	7,60	7,52	7,40 „

β-Pseudojonon,



Zur Überführung der β-Pseudocitrylidenacetessigsäure in β-Pseudojonon wurde sie im Paraffinbade langsam so lange etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, als Kohlendioxydentwicklung zu beobachten war. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Man erhält ein schwach riechendes Öl, das bei der zweiten Rektifikation fast vollständig bei 125° (19 mm) oder bei 130° (23 mm) übergeht.

Spez. Gew. 0,9594 $\left(\frac{17°}{4°}\right)$, 0,9547 $\left(\frac{22°}{4°}\right)$; n_D 1,49785 (17°).

Mol.-Refr.: Ber. Γ_2 59,11. Gef. 58,67.

Das β-Pseudojonon ist bei 10stündigem Kochen mit einer wäßrigen Kaliumbisulfitlösung (auch unter Zusatz von Ammoniumchlorid) nicht nachweisbar löslich.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:		Gefunden:
C	81,25	80,68 %
H	10,42	10,45 „ .

β-Pseudojononsemicarbazon.

Zur Charakterisierung des β-Pseudojonons wurde sein Semicarbazon dargestellt.

Beim β-Pseudojonon geht die Bildung des Semicarbazons in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat unter Zusatz von nur wenig Eisessig durch Schütteln bei Zimmertemperatur besser vor sich, als wenn die Reaktion in Eisessiglösung vorgenommen wird.[1]) Nach einigen Stunden bis Tagen war ein krystallinisches Semicarbazon entstanden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt des aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisierten Semicarbazons liegt bei 152°.

Bromwasserstoffanlagerungsprodukt des β-Citrylidenacetessigesters.

Zuerst erhielt Sehler das feste Bromwasserstoffanlagerungsprodukt des β-Citrylidenacetessigesters durch Einwirkung

[1]) Ber. 28, 1754 (1895).

von Bromwasserstoffsäure in Eisessig auf einen unreinen, durch mehrfaches Übersieden nur teilweise in die β-Verbindung übergegangenen Ester. Die von ihm erhaltenen außerordentlich wechselnden Ausbeuten sind erklärlich, da der beigemengte, durch Sieden nicht umgewandelte Ausgangsester, der α-Citrylidenacetessigester, ein öliges Hydrobromid liefert. Stötzner, der den ursprünglichen α-Citrylidenacetessigester vielfach fraktionierte, und ihn dadurch zum größten Teil in den β-Ester verwandelte, erhielt fast regelmäßig etwa 60% der theoretischen Ausbeute, wenn die Reaktion möglichst zu gleichen Molekülen und in der Kälte durchgeführt wurde. Fast quantitative Ausbeute des Hydrobromides erhält man aber nur, wenn man überdies von reinem β-Citrylidenacetessigester ausgeht. Nach Mechtersheimer verfährt man zur Darstellung des Hydrobromides am besten folgendermaßen:

50 g β-Citrylidenacetessigester vom Siedep. 167—168° (12 mm) wurden in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden unter lebhaftem Rühren mit 50 g 33prozent. Eisessigbromwasserstoffsäure versetzt. Die Temperatur läßt man dabei zweckmäßig nicht über + 3° steigen. Zu dem braunen, dickflüssigen Reaktionsgemisch, das man noch 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überließ, wurden alsdann 40 g Kalilauge in 50 ccm Wasser zur Neutralisation der Essigsäure unter Kühlung gegeben. Hierbei schied sich ein gelbes Öl ab, das nach wenigen Minuten zu einer Krystallmasse, dem Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters erstarrte.

Das rohe Hydrobromid schmilzt bei etwa 86—90°. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. In Methylalkohol, Ligroin und Essigester löst es sich in der Kälte schwer, bei gelindem Erwärmen ziemlich leicht. Es krystallisiert aus einem nur wenig verdünnten Alkohol in schönen weißen, nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 93—94°.

0,1906 g gaben 0,1056 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{23}O_3Br$:		Gefunden:
Br	23,2	23,55%. (Sehler fand 24,1%.)

Bei Versuchen, zwei Moleküle Bromwasserstoff an den Ester anzulagern, wurde auch nur der ein Bromatom ent-

haltende Körper in geringerer Ausbeute erhalten. Mit drei Molekülen Bromwasserstoff auf ein Molekül Ester gab es nur ölige Endprodukte, die bisher nicht weiter untersucht wurden.

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ aus dem Hydrobromidgemenge des α- und β-Citrylidenacetessigesters.

Läßt man das von Sehler aus dem Estergemenge gewonnene Hydrobromid nicht auskrystallisieren, sondern unterwirft die ganze Masse der Destillation im Vakuum, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, während ohne konstanten Siedepunkt von 140—190° bei 17 mm Druck ein gelbes, noch bromhaltiges Öl übergeht. Um es bromfrei zu erhalten, war ein etwa 10stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (aus 10 g Kaliumhydroxyd und 40 g Alkohol) unter Rückflußkühlung nötig. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde durch Übertreiben mit Wasserdampf und mehrmalige Rektifikation des übergegangenen Öls ein bei 127° (17 mm) siedendes Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff deutete.

Berechnet für $C_{13}H_{18}$:		Gefunden:
C	89,65	88,94 %
H	10,35	10,53 „ .

Er bildet ein farbloses, an der Luft rasch verharzendes Öl von charakteristischem Geruch. Er ist ebenso wie der im folgenden beschriebene Kohlenwasserstoff isomer mit den von F. Tiemann dargestellten Kohlenwasserstoffen Jonen und Iren. Die Versuche müßten mit dem jetzt leicht rein darstellbaren Hydrobromid wiederholt werden.

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ (β-Jonen) (aus β-Citrylidenacetessigester mit Chlorzink).

Bei der Behandlung mit Chlorzink geht auch der reine β-Citrylidenacetessigester nach Mechtersheimer in einen Kohlenwasserstoff über.

70 g Chlorzink wurden fein pulverisiert, mit 50 g Ester in einem Rundkölbchen vermischt und nach Aufsetzen eines Steigrohres im Schwefelsäurebade allmählich auf 180° erhitzt.

Bei 80° begann der Ester sich zu bräunen und in eine zähe Masse zu verwandeln. Von 110° ab fand eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, die bis etwa 140° anhielt. Beim Erhitzen bis 180°, das etwa 3 Stunden unterhalten wurde, ging der Ester schließlich in ein dünnflüssiges Öl über, das von dem Chlorzink leicht abgegossen werden konnte. Das dünnflüssige, gelbgefärbte Öl wurde der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 65 und 85° (12 mm) überging. In wesentlich geringeren Mengen wurden auch noch höher siedende Anteile erhalten, die zwischen 100 und 140° übergingen. Sie bestanden hauptsächlich aus esterartigen Verbindungen, die beim Verseifen ölige Kaliumsalze und ölige Säuren lieferten, deren Untersuchung nicht fortgeführt wurde.

Die zwischen 65 und 85° (12 mm) übergegangene Hauptfraktion siedete nach mehrmaligem Rektifizieren bei 63° (12 mm) konstant. Das Produkt war ein vollkommen wasserklares, charakteristisch riechendes Öl, das sodaalkalische Permanganatlösung langsam entfärbte.

Die Analyse ließ den Körper als einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}$ erkennen, der nach seiner Entstehung aus dem β-Ester als β-Jonen bezeichnet sei.

0,0836 g gaben 0,2742 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
0,1254 g gaben 0,4112 g CO_2 und 0,1225 g H_2O.

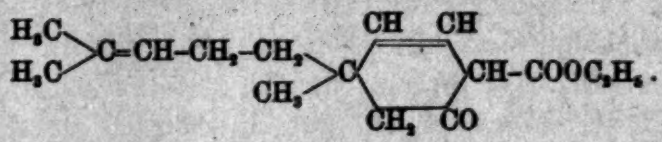
Berechnet für $C_{13}H_{18}$:		Gefunden:	
C	89,65	89,45	89,43 %
H	10,35	10,79	10,85 „ .

Spez. Gew. 0,8619 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$.

n_D bei 18°: 1,4912; bei 20°: 1,4904; bei 22°: 1,4898.
Mol.-Refr. Ber.: Γ_3 56,43; Γ_4 58,17. Gef. 58,46.

Auffallend ist der niedrige Siedepunkt des β-Jonens 63° (12 mm) im Vergleich zu den bisher bekannten Isomeren: Jonen 106—107° (10 mm); Iren 113—115° (9 mm); Kohlenwasserstoff (Sehler) aus Hydrobromid des Estergemenges 127° (17 mm). Der niedrige Siedepunkt und der hohe Wert für die Molekularrefraktion des hier beschriebenen Kohlenwasserstoffs deuten auf Formeln mit offener Kohlenstoffkette oder höchstens einer Ringschließung.

β-Isocitrylidenacetessigester,



Der α-Citrylidenacetessigester erfährt, wenn er nicht durch Erhitzen zum Sieden in den β-Ester umgewandelt wurde, bei der Anlagerung von Bromwasserstoffsäure und Wiederabspaltung derselben durch Alkalicarbonate eine Umlagerung in einen isomeren festen Ester, den α-Isocitrylidenacetessigester vom Schmp. 69°.

Es lag daher nahe, zu untersuchen, wie sich der β-Citrylidenacetessigester bei der gleichen Behandlung verhielt. Die Versuche ergaben, daß ein niedriger siedender Ester, der β-Isocitrylidenacetessigester, erhalten wird.

Die Versuche führen über das feste Bromwasserstoffadditionsprodukt des β-Citrylidenacetessigesters, das für die Spaltung mit Soda als Rohprodukt vom Schmp. 88—90° Anwendung fand.

Das aus 50 g Citrylidenacetessigester dargestellte rohe Hydrobromid wurde mit 60 g Krystallsoda in 500 ccm Wasser etwa 10 Stunden unter Rückflußkühlung in lebhaftem Sieden erhalten. Dabei bildete sich ein hellgelbes, allmählich bromfrei werdendes Öl, das in Äther aufgenommen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Glaubersalz gut getrocknet und der Äther verdunstet. Das zurückgebliebene Öl wurde im Vakuum fraktioniert und die bei 145—166° (12 mm) übergehende Hauptfraktion noch mehrmals rektifiziert. Der Siedepunkt des Esters lag schließlich bei 160—161° (12 mm), oder bei 166—168° (16 mm). Er ist hellgelb gefärbt und riecht angenehm.

0,1321 g gaben 0,3536 g CO_2 und 0,1097 g H_2O.
0,1512 g gaben 0,4040 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3$:		Gefunden:	
C	72,73	73,00	72,87 %
H	9,09	9,23	9,30 „ .

Spez. Gew. 1,0397 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$; n_D 1,5091 (17°); 1,5082 (20°).

Mol.-Ref. Ber. Γ_2 74,52. Gef. 75,77.

Dieser Ester wird selbst bei 24stündigem Kochen unter Rückfluß mit einem großen Überschuß von Natrium- oder Kaliumbisulfitlauge weder gelöst noch irgendwie verändert. Er siedet nach der Behandlung mit Bisulfit von 160—162° (12 mm) und gibt bei der Verseifung dieselbe bei 153° schmelzende Säure, die der Ester ohne vorherige Behandlung mit Bisulfit liefert (vgl. unten).

Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters.

Zur Charakterisierung des β-Isocitrylidenacetessigesters wurde sein Hydrobromid dargestellt, das sich identisch erwies mit dem von Sehler erhaltenen Bromwasserstoffadditionsprodukt des β-Citrylidenacetessigesters, aus dem der β-Isoester durch Abspalten von Bromwasserstoff mit Soda dargestellt war:

12 g β-Isocitrylidenacetessigester werden unter Umrühren versetzt mit 12 g 33 prozent. Eisessigbromwasserstoffsäure unter Kühlung mit Kältemischung bis nahe an den Erstarrungspunkt des Eisessigs, wobei ein Steigen der Temperatur über +5° möglichst zu vermeiden ist. Aus dem braunen Reaktionsgemisch wurde durch Neutralisation des Eisessigs mit 9 g Kalilauge in 10 ccm Wasser unter Kühlung das gewünschte Hydrobromid als Öl abgeschieden, das sofort zu einer festen Krystallmasse erstarrte.

Nach dem Reinigen und Umkrystallisieren aus Ligroin lag der Schmelzpunkt bei 96° (Schmelzpunkt des Hydrobromids des β-Citrylidenacetessigesters 94°). Ein Mischschmelzpunkt etwa gleicher Teile der beiden Ester lag bei 95°. Auch die Löslichkeitseigenschaften der beiden Hydrobromide stimmten miteinander überein.

β-Isocitrylidenacetessigsäure.

Eine Lösung von 150 g Kalilauge in 125 ccm Wasser wurde mit 50 g scharf siedendem β-Isocitrylidenacetessigester etwa 12 Stunden unter Rückfluß kräftig gekocht, wobei sich der Ester bald braun färbte. Während des Abdestillierens der Hauptmenge des Wassers erstarrte das auf dem heißen konzentrierten Alkali schwimmende Salz der Säure allmählich zu einer gelb bis hellbraun gefärbten Krystallmasse. Man

unterbricht jetzt die Destillation und gießt die noch im Kolben befindliche heiße, stark konzentrierte Kalilauge ab. Man hüte sich, die Konzentration zu weit zu treiben, da man sonst Gefahr läuft, das bereits erstarrte Salz durch Verharzung wieder zu verflüssigen. Der nach dem Abgießen der Kalilauge zurückgebliebene Krystallkuchen, das Kaliumsalz der Säure, das zuweilen in geringen Mengen mit harzigen Bestandteilen verunreinigt war, wurde in viel Wasser gelöst, von etwa nicht gelösten Bestandteilen abfiltriert, und die wäßrige Lösung, die immer etwas trübe war, mehrmals ausgeäthert. Aus der völlig klaren wäßrigen Lösung wurde der Äther verdampft. Unter kräftigem Umrühren und guter Eiskühlung wurde alsdann die stark verdünnte Lösung des Alkalisalzes tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei die Säure in weißen Flocken ausfiel, die abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt wurde. Die Rohausbeute betrug 80% der Theorie. Schmelzpunkt zwischen 130—140°. Nach dem Umkrystallisieren zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 153°. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Aus 80prozent. Alkohol schied sich die Säure in gut ausgebildeten, vollkommen weißen Krystallen ab. Aus 50 g Ester wurden 19 g reine Säure (42% der Theorie) erhalten.

0,1016 g gaben 0,2651 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.
0,1025 g gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3$:		Gefunden:	
C	71,18	71,16	71,28 %
H	8,47	8,56	8,52 „ .

Bei der Gewinnung des Kaliumsalzes der Säure ging beim Konzentrieren der Kalilauge mit den Wasserdämpfen regelmäßig in geringen Mengen ein nicht näher untersuchtes Öl über vom Siedep. 123—125° (15,5 mm), das angenehm fruchtartig riecht. Ein festes Hydrobromid bildet der Körper nicht.

Abbau der β-Isocitrylidenacetessigsäure.

Ähnlich dem Abbau der β-Pseudocitrylidenacetessigsäure führte hier die Oxydation mit sodaalkalischer Permanganatlösung zu einem festen Abbauprodukt, einer bei 160—165°

schmelzenden Säure, die in Äther und heißem Wasser löslich, in Alkohol leicht löslich ist.

Der Körper wurde immer nur in ganz geringen Mengen erhalten, so daß Versuche, ihn näher zu charakterisieren, bisher unterbleiben mußten.

Esterifizierung der β-Isocitrylidenacetessigsäure.

Bei den in der Citralreihe vielfach beobachteten Umlagerungen war es erforderlich, zu untersuchen, ob die β-Isocitrylidenacetessigsäure bei der Esterifizierung den Ausgangsester zurücklieferte. Das ist, wie nachstehende Versuche ergeben haben, tatsächlich der Fall.

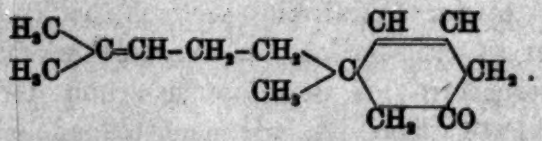
Zunächst wurde die Esterifizierung nach der von Stötzner angegebenen Weise versucht: Die β-Pseudocitrylidenacetessigsäure wurde mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Esterifizierung der Säure ließ sich jedoch auf diese Weise nicht erreichen, da sie dabei stets teilweise Kohlensäure abspaltete und in das charakteristisch riechende β-Isojonon überging, von dem unten die Rede sein wird.

Die Esterifizierung wurde daher durch Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl vorgenommen:

5 g Säure wurden in ganz wenig Alkohol heiß gelöst und mit Wasser wieder gefällt, um sie besser benetzbar zu machen. Alsdann wurde rasch so viel konzentriertes Ammoniak tropfenweise zugegeben, bis sich die Säure eben gelöst hatte. Das überschüssige Ammoniak wurde durch Kochen verdampft und die neutrale wäßrige Lösung des Ammoniaksalzes der Säure mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, wobei das Silbersalz in weißen, käsigen Flocken ausfiel. Das Salz wurde abfiltriert und zur Entfernung jeder Spur von Feuchtigkeit mehrmals mit absolutem Alkohol und absolutem Äther gewaschen. Das völlig trockene Silbersalz der Säure wurde mit der berechneten Menge Jodäthyl unter Rückfluß bei Gegenwart von etwa 150 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Rückflußkühler muß mit einem Trockenrohr zur Vermeidung des Eintritts von Feuchtigkeit abgeschlossen werden, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Esterifizierung mißlingt und die unveränderte Säure zurückerhalten wird. Die alkoho-

lische Lösung wurde von dem gebildeten Jodsilber abgegossen, der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Siedep. 167° (16 mm). Der gewonnene Ester führte beim Verseifen wieder zu der bei 153° schmelzenden β-Isocitrylidenacetessigsäure. Säure und Ester gehören daher ein und derselben Reihe an.

β-Isojonon,



10 g β-Isocitrylidenacetessigsäure wurden unter Rückflußkühlung im Paraffinbade vorsichtig so lange über den Schmelzpunkt auf etwa 160° erhitzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr zu beobachten war. Nach ungefähr 15 Minuten schon war die Säure zu einem hellbraun gefärbten, dünnflüssigen Öl zusammengesunken, das der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Bei 112—116° (14,5 mm) ging ein Öl über, das bei nochmaliger Fraktionierung bei 113° (15 mm) konstant siedete. Das terpenartig riechende Öl war nach der Destillation wasserklar, nahm aber nach längerem Stehen eine gelbrote Färbung an.

Aus 10 g Säure wurden 7,5 g β-Isojonon erhalten (etwa 92% der Theorie).

Spez. Gew. 0,9481 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$; n_D 1,4929 (20°); 1,4917 (22°).

Mol.-Refr. Ber. Γ_1 59,11. Gef. 58,89.

β-Isojononsemicarbazon.

In 45 ccm kalt gesättigter Natriumacetatlösung wurden 3 g Semicarbazidchlorhydrat aufgelöst. Die klare Lösung wurde mit 1 g β-Isojonon und wenigen Tropfen Alkohol versetzt und einige Zeit auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Nach 2—3 tägigem Stehen schieden sich regelmäßig schön ausgebildete, farblose Krystalle vom Schmp. 105° ab. Sie sind in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignete sich am besten 45 prozentiger

Alkohol. In ganz reinem Zustande lag der Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 108°. Die Analyse ergab:

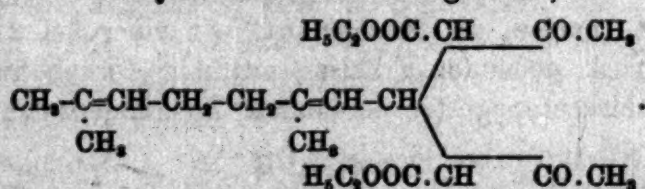
0,1025 g gaben 0,2532 g CO_2 und 0,087 g H_2O.
0,0997 g gaben 14,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{23}ON_3$:		Gefunden:
C	67,47	67,37 %
H	9,24	9,48 „
N	16,87	16,62 „ .

β-Isojonon-p-bromphenylhydrazon.

p-Bromphenylhydrazin (Schmp. 107—109°), frisch aus Wasser umkrystallisiert, wurde in der Kälte in Eisessig gelöst. 5 ccm dieser Lösung wurden mit 6 Tropfen β-Isojonon versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser schied sich ein braunes Öl ab, das nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrte, die bei 150—152° schmolzen. Die braun gefärbten Krystalle sind unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und konnten schwer umkrystallisiert werden. Acetylbromphenylhydrazin schmilzt bei 163°. Der Mischschmelzpunkt beider ging auf 130° herunter, so daß das Vorliegen von Acetylbromphenylhydrazin ausgeschlossen ist.

Citrylidenbisacetessigester,



[Nach Versuchen von **Mamontoff** und **Stang**.[1])]

Zwei Moleküle frisch destillierter Acetessigester (100 g) werden mit einem Molekül Citral (59 g) in einer weithalsigen, gut schließenden Flasche zusammengebracht. Das Reaktionsgemisch kühlt man in Eis und Kochsalz auf mindestens −5° und fügt alsdann 3—5 g Piperidin in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln hinzu, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über 0° steigt.

[1]) Stang, Diss. Heidelberg 1898.

Das Reaktionsgemisch, das sich bald nach Zugabe des Piperidins durch Wasserabspaltung trübt, verbleibt etwa 48 Stunden in der Kältemischung. Nach dieser Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden und vermehren sich nun schneller, wenn man das Gemisch jetzt aus der Kältemischung entfernt und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach 3 bis 4 Tagen ist das ganze zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden mit wenig Alkohol gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so farblosen Citrylidenbisacetessigester vom Schmp. 64°. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Ester betrug im Durchschnitt 61% der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sowie in warmem Ligroin.

Berechnet für $C_{22}H_{32}O_6$:		Gefunden:
C	67,00	67,44 %
H	8,63	8,50 „ .

Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Piperidins mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Da es nicht gelang, sie ebenfalls zur Krystallisation zu bringen, wurde sie im Vakuum destilliert. Der größte Teil geht, in Übereinstimmung mit Mamontoffs Notizen, bei einem Druck von 15 mm zwischen 210—220° als dickes, gelbes Öl über.

Eine Analyse, die Mamontoff von einer bei 219° unter 15 mm Druck siedenden Fraktion ausführte, ergab fast die für Citrylidenbisacetessigester berechnete Zusammensetzung:

Gef. C 66,13; H 8,64%,

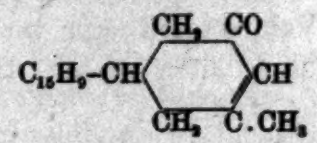
war aber nicht zum Erstarren zu bringen. Wird der feste Ester im Vakuum destilliert, so lieferte er unter teilweiser Zersetzung dasselbe Produkt wie die Mutterlauge und erstarrt nicht wieder.

Oxim des Citrylidenbisacetessigesters. Ein Mol des Citrylidenbisacetessigesters (3 g) wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und diesem Gemenge eine wäßrige Auflösung von etwas mehr als einem Mol (0,65 g) salzsauren Hydroxylamins zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaktion mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung

und mit so viel Alkohol versetzt, daß klare Mischung erfolgt. Nach etwa 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das abgeschiedene Oxim abfiltriert, auf dem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 164°. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{22}H_{35}O_3N$:		Gefunden:	
C	64,55	64,24	64,31 %
H	8,55	8,72	8,68 „ .

Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexenon-5,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein Mol (50 g) des Citrylidenbisacetessigesters in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 4 Molen Kaliumhydroxyd (20 g KOH in 150 g Alkohol) 3—4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden gehalten. Nach dem Ansäuern mit Mineralsäure bis zur schwach sauren Reaktion wird der Alkohol unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes im Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Zwischen 197—198° (15 mm) geht ein wasserhelles, dünnflüssiges Öl in einer Ausbeute von etwa 69 % der Theorie über.

Die bei der Darstellung des Citrylidenbisacetessigesters zurückgebliebene Mutterlauge gab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali den gleichen Körper.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O$:		Gefunden:
C	82,76	82,84 %
H	10,35	10,70 „ .

Spez. Gew. 0,933 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$; 0,932 $\left(\frac{16,5°}{4°}\right)$;

n_D 1,50846 (20°); 1,50974 (16,5°).

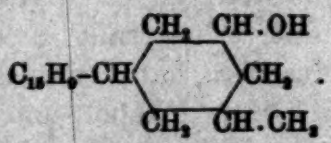
Mol.-Refr.: Ber. Γ_2 72,50. Gef. 74,82; 75,08.

Bromadditionsprodukt des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexenon-5. Die drei Doppelbindungen des Hexenons konnten mit Brom erkannt werden.

Wenn alle drei Doppelbindungen des Körpers Brom aufnehmen, müssen von 1 g des Körpers 2,06 g Brom addiert werden.

Tatsächlich werden in Kältemischung von 1 g Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5 beim langsamen Einfließen einer Bromlösung in Chloroform (1 ccm enthaltend 0,143 g Brom) in das in Chloroform gelöste Hexenon 2,086 g Brom addiert. Selbst wenn die Lösung nach beendeter Bromaufnahme sofort im Vakuumexsiccator verdunstet wird, konnte keine feste Verbindung erhalten werden, da starke Bromwasserstoffabspaltung eintrat.

Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5,



10 g des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexenon-5 wurden mit der 10fachen Menge Alkohol (am besten in Anteilen zugesetzt) und 12 g Natrium unter Erwärmen reduziert. Nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure und Abdampfen des Alkohols mit Fraktionieraufsatz läßt sich ein Öl isolieren, das bei 163—164° (11 mm) dünnflüssig und wasserhell übergeht.

Berechnet für $C_{16}H_{28}O$:		Gefunden:	
C	81,35	81,11	81,22 %
H	11,86	11,90	11,87 „ .

Die folgenden Konstanten sind mit Produkten aus verschiedenen Darstellungen ermittelt; doch wurde zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des entsprechend angeführten Brechungsexponenten stets der gleiche Körper benutzt.

Spez. Gew. 0,900 $\left(\frac{18,5°}{4°}\right)$; 0,902 $\left(\frac{16,5°}{4°}\right)$; 0,902 $\left(\frac{18,5°}{4°}\right)$.

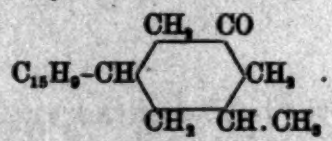
n_D 1,49182 (18,5°); 1,49258 (16,5°); 1,49197 (18,5°).

Mol.-Refr.: Ber. Γ_2 74,48. Gef. 76,05; 75,98; 75,90.

Bromadditionsprodukt des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5. Bei der Bromierung konnten zwei Doppelbindungen festgestellt werden. In drei Fällen wurden von 1 g Substanz in Chloroform gelöst: 9,0, 9,4 und 9,7 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm enthaltend 0,143 g Brom) gebraucht, entsprechend 1,287, 1,334 und 1,387 g Brom. Zwei Doppelbindungen würden erfordern 1,35 g Brom.

Ein festes Bromadditionsprodukt wurde nicht erhalten, da bald nach Beendigung der Reaktion eine reichliche Bromwasserstoffabspaltung eintrat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms in der Kälte blieb ein braunes, dickes Öl zurück.

Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5,



10 g des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wurden unter Umschütteln mit 90 g Beckmannscher Chromsäuremischung oxydiert unter Einstellung der Temperatur auf etwa 50°, wobei anfangs gekühlt und zum Schluß etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt wurde.

Das rohe, durch Aufnahme mit Äther gewonnene Keton wurde nach Verdunsten des Äthers mit ungefähr dem doppelten Volumen Natriumbisulfitlauge längere Zeit geschüttelt. Nach $^1/_4$ Stunde beginnt eine Krystallabscheidung, die nach 24 Stunden beendet ist. Die Bisulfitverbindung des Ketons wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Äther gewaschen und durch Sieden mit Pottaschelösung wieder zerlegt. Das sich abscheidende wasserhelle, leicht bewegliche Öl siedete bei 172° (15 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{26}O$:		Gefunden:
C	82,05	81,87 %
H	11,11	11,46 „ .

Spez. Gew. 0,907 $\left(\frac{18,5°}{4°}\right)$; n_D 1,49163 (18,5°).

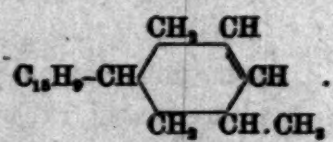
Mol.-Refr.: Ber. Γ_2 72,97. Gef. 74,80.

Bromadditionsprodukte des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5. 1 g des reinen Hexanons in wenig Chloroform wird mit Kältemischung gekühlt und aus der Bürette mit Brom in Chloroform (1 ccm der Lösung enthaltend 0,20 g Brom) versetzt. Es wurden 7 ccm verbraucht, entsprechend 1,40 g Brom. Zwei Doppelbindungen in der Seitenkette des Hexanons sollten 1,36 g Brom verbrauchen.

Beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterbleibt ein Öl, das nicht erstarrt. Es zersetzt sich andauernd unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung.

Bei der Reduktion des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5 mit Natrium und Alkohol wurde dasselbe Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wie aus dem Hexenon erhalten. Es siedete bei 163° (11 mm).

Methyl-1(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexen,



5 g Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wurden mit 3 g Phosphorsäureanhydrid versetzt und im Ölbade auf 190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich anfangs braunschwarz, wird erst dickflüssig und gegen Ende der Reaktion dünnflüssig. Nach etwa einer Stunde ist das Ende der Reaktion daran zu erkennen, daß alles Phosphorsäureanhydrid verflüssigt ist. Das abgeschiedene Öl wird zur Reindarstellung mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält ein wasserhelles, dünnflüssiges Öl, das zwischen 143—144° (15 mm) übergeht.

Berechnet für $C_{15}H_{26}$:		Gefunden:	
C	88,07	88,15	87,91 %
H	11,92	11,98	12,04 „ .

Übersicht über die isomeren Citrylidenacetessigester und ihre Derivate.

Sehlers α-Ester (Gemenge beider)

α-Citrylidenacetessigester — Umgelagert durch trockenes Erhitzen → **β-Citrylidenacetessigester**

„Ursprünglicher Ester", Sdp. etwa 186° (12 mm). Gibt öliges Hydrobromid.

„Trocken erhitzter Ester" (Sehlers gereinigter α-Ester) (Stötzners α-Ester), Sdp. 168° (12 mm)

Umgelagert mit Säuren

Umgelagert mit HBr und Na_2CO_3

Geben identische Hydrobromide der β-Isoreihe, Schmp. 94°

α-Isocitrylidenacetessigester (Sehlers β-Ester) Schmp. 69°, Sdp. 164° (12 mm). Nach Steinle Terpinolenylacetessigester

β-Pseudocitrylidenacetessigester (Stötzners γ-Ester) Schmp. 99—100°

β-Isocitrylidenacetessigester Sdp. 160—161° (12 mm), Mechtersheimer

Verseift mit KOH | Silbersalz mit Jodäthyl | Esterifiziert mit Alkohol u. Schwefelsäure | Verseift mit KOH | Verseift mit KOH | Verseift mit KOH | Silbersalz mit Jodäthyl

α-Isocitrylidenacetessigsäure (Sehlers β-Säure) Schmp. 175°. Nach Steinle Terpinolenylacetessigsäure

β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (Sehlers α-Säure) (Stötzners γ-Säure) Schmp. 130°

β-Isocitrylidenacetessigsäure Schmp. 153°

CO_2-Abspaltung durch Erhitzen

CO_2-Abspaltung durch Erhitzen

CO_2-Abspaltung durch Erhitzen

α-Isojonon (Sehlers β-Jonon)[1]. Nach Steinle Terpinolenylaceton, Sdp. 122° (23 mm)

Semicarbazon, Schmp. 205°

β-Pseudojonon (Sehlers α-Jonon)[1] Sdp. 116° (12 mm)

Semicarbazon, Schmp. 152°

β-Isojonon Sdp. 113° (15 mm)

Semicarbazon, Schmp. 108°

[1]) Die Bezeichnung war seinerzeit gewählt, ehe Tiemann die Namen α- und β-Jonon für die beiden bekannten Riechstoffe einführte (vgl. Sehler, Diss. Heidelberg 1897). Sie ist indessen nur in der Dissertation angewandt worden. Ich habe sie jetzt fallen lassen, um keine Verwirrung in der Literatur anzurichten.

E. Knoevenagel.

Spez. Gew. 0,920 $\left(\frac{16,5^\circ}{4^\circ}\right)$; 0,923 $\left(\frac{18,5^\circ}{4^\circ}\right)$.

n_D 1,5040 (16,5°); 1,4988 (18,5°).

Mol.-Refr.: Ber. Γ_2 72,49. Gef. 70,17; 69,38.

Der Versuch zur quantitativen Bromaufnahme mit Brom in Chloroform scheiterte daran, daß der erste Tropfen Bromlösung eine intensiv blaurote Färbung hervorrief, die in fünf Minuten in ein reines Dunkelblau und bei längerem Stehen in Grauschwarz überging. Sehr bald trat nach Zusatz von Brom auch eine reichliche Bromwasserstoffabspaltung ein.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

2. Mitteilung:

Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen;

von

Hartwig Franzen, Arvid Onsager und **Gunnar Faerden.**

(Eingegangen am 29. Mai 1918.)

In der 1. Mitteilung[1]) konnte gezeigt werden, daß durch den Eintritt eines Substituenten 1. Ordnung in die 2- und 4-Stellung des Phenylhydrazins eine Geschwindigkeitserhöhung der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure veranlaßt wird. Der Einfluß dieses Substituenten in der 3-Stellung war verschieden; die Halogene riefen eine kleine Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit hervor, während sie durch Methyl, wenn auch nur in geringem Maße, erhöht wurde.

Von Interesse war es nun zu sehen, wie die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins durch mehrere Substituenten 1. Ordnung beeinflußt wird. Als Untersuchungsobjekt wurden zunächst die zum Teil verhältnismäßig leicht zugänglichen Polymethylphenylhydrazine gewählt. In diesem Falle war von vornherein zu erwarten, daß ganz allgemein mit steigender Anzahl der Methyle eine Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit eintreten würde, da ja schon durch ein Methyl in allen drei Stellungen zur Hydrazinogruppe eine Erhöhung

[1]) Dies. Journ. [2] 97, 61 (1918).

veranlaßt wird. Ferner war zu erwarten, daß auch hier Methyl in der *o*-Stellung zum Hydrazinrest den größten Einfluß ausüben würde, einen kleineren in der *p*- und den kleinsten in der *m*-Stellung. Die Dimethylphenylhydrazine mußten sich also nach ihrer Reduktionsgeschwindigkeit in folgender Reihe

$$o, o \text{ — } o, p \text{ — } o, m \text{ — } p, m \text{ — } m, m$$

und die Trimethylphenylhydrazine in folgender Reihe

$$o, o, p \text{ — } o, o, m \text{ — } o, p, m \text{ — } o, m, m \text{ — } p, m, m$$

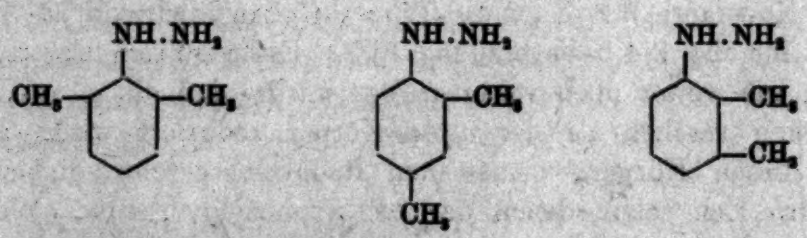
ordnen.

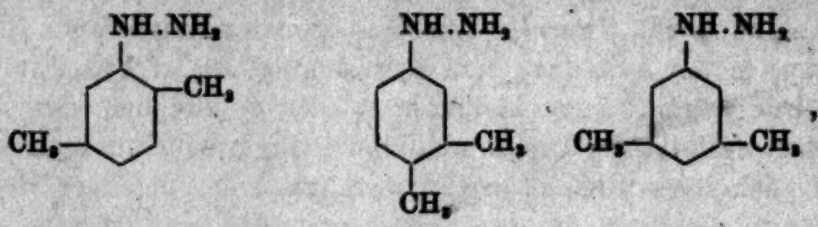
Wie sich die beiden Möglichkeiten, welche bei den Dimethylphenylhydrazinen unter *o*, *m* und bei den Trimethylphenylhydrazinen unter *o*, *p*, *m* fallen, in bezug auf ihre Reduktionsgeschwindigkeit zueinander verhalten würden, ließ sich von vornherein nicht entscheiden.

Für die Dimethylphenylhydrazine wurden nach dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Arbeitsverfahren folgende Konstanten k^1 gefunden:

2, 6-Dimethylphenylhydrazin	. . . . .	4,19
2, 4- „	. . . . .	2,49
2, 3- „	. . . . .	0,130
2, 5- „	. . . . .	0,107
3, 4- „	. . . . .	0,102

Die Untersuchung der 3,5-Verbindung konnte wegen Ausbruch des Krieges noch nicht völlig durchgeführt werden, da sich unerwartete Verwicklungen einstellten; die vorläufigen Ergebnisse zeigen aber, daß ihre Reduktionsgeschwindigkeit kleiner ist, als die des 3,4-Körpers. Das erwartete Verhalten der Dimethylphenylhydrazine gegen Zinnchlorür und Salzsäure ist also vollständig eingetreten, die Körper ordnen sich, beginnend mit dem am leichtesten spaltbaren, in folgender Weise,





was vollständig der weiter oben aufgestellten Reihe entspricht.

Die Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit der einzelnen Dimethylphenylhydrazine sind recht beträchtliche; der am leichtesten angreifbare Körper, die 2,6-Verbindung, wird ungefähr 40 mal so rasch reduziert wie der 3,4-Körper, welcher die bisher kleinste gemessene Reduktionsgeschwindigkeit aufweist. Die Unterschiede sind also viel größer als bei den drei Monomethylphenylhydrazinen, für welche die Konstanten k^1 die folgenden waren:

2-Methylphenylhydrazin	0,055
4- „	0,043
3- „	0,021

Hier wird die *o*-Verbindung nicht ganz dreimal so schnell wie die *m*-Verbindung reduziert. Der Stammkörper, für welchen die Konstante $k^1 = 0{,}019$ ist, wird ungefähr 200 mal so langsam reduziert wie das 2,6-Dimethylphenylhydrazin.

Bei den Trimethylphenylhydrazinen mußten wir uns zunächst auf die Untersuchung der 2,4,6- und der 2,4,5-Verbindung beschränken, da die übrigen sehr schwer zugängliche Körper sind. Die Messungen zeigen aber, daß mit der Einführung eines weiteren Methyls in das Penylhydrazin eine weitere Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit eintritt. Beide Körper werden so rasch reduziert, daß sie nicht mehr bei 100° untersucht werden konnten; es mußte, um vergleichbare Werte zu erhalten, mit der Temperatur auf 80° herabgegangen werden. Die Konstante für das 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin ist 3,99 und für die 2,4,5-Verbindung 1,05. Es zeigt sich also auch hier, wie weiter oben vorausgesetzt wurde, daß die *o,o,p*-Verbindung rascher als der *o,p,m*-Körper reduziert wird. Die bei diesen Körpern gemessenen Reduktionsgeschwindigkeiten nähern sich schon denen der Äthoxyphenylhydrazine. Wenn

man für die Trimethylphenylhydrazine bei 100° nach bekannten Regeln eine sechsmal so große Reduktionsgeschwindigkeit als bei 80° annimmt, so wird das 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin ungefähr sechsmal so rasch wie das 2,6-Dimethylphenylhydrazin und 1200 mal so rasch wie der Grundkörper angegriffen.

In der vorhergehenden Mitteilung konnte auf einen bemerkenswerten Parallelismus zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine und der Enthalogenisierung aromatischer Halogenverbindungen durch Jodwasserstoffsäure, wie sie von August Klages und C. Liecke[1]) untersucht worden ist, hingewiesen werden. Dieser Parallelismus ist im Falle der Dimethylphenylhydrazine und der Dimethyljodbenzole noch viel deutlicher vorhanden, wie die Zahlen der folgenden Aufstellung zeigen:

1-Jod-2,6-dimethylbenzol	5 Stunden kochen	80 % *m*-Xylol
1-Jod-2,4- „	5 „ „	60 „ „
1-Jod-2,4- „	10 „ „	90 „ „
1-Jod-2,4- „	5 „ 140°	100 „ „
1-Jod-2,5- „	beim Kochen	spurenweise Reduktion
1-Jod-2,5- „	5 Stunden 140°	100 % *p*-Xylol
1-Jod-2,3- „	5 Stunden kochen	spurenweise Reduktion
1-Jod-2,3- „	5 „ 140°	90 % *o*-Xylol
1-Jod-3,5- „	beim Kochen	unverändert
1-Jod-3,5- „	5 Stunden 140°	15 % *m*-Xylol
1-Jod-3,5- „	5 „ 182°	90 „ „

Die 2,6-Verbindung wird am raschesten, die 3,5-Verbindung am langsamsten angegriffen. Etwas weniger rasch als die 2,6-Verbindung wird das 1-Jod-2,4-dimethylbenzol reduziert und dieses wieder rascher als die 2,5- und 2,3-Verbindung, welche mit annähernd derselben Geschwindigkeit reagieren. Während 2,3-Dimethylphenylhydrazin etwas rascher als die 2,5-Verbindung reduziert wird, ist bei den entsprechenden Jodverbindungen das Verhältnis umgekehrt. Über das 3,4-Dimethyljodbenzol liegen bisher keine Beobachtungen vor. Im großen und ganzen ist jedenfalls der Parallelismus ein sehr weitgehender.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 307 (1900).

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Trimethylphenylhydrazinen und den Trimethyljodbenzolen. Während die Trimethylphenylhydrazine gegenüber den Dimethylverbindungen eine recht erhebliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit aufweisen, ist das bei den entsprechenden Jodverbindungen, wie die folgenden Beobachtungen von August Klages und C. Liecke zeigen, anscheinend nicht der Fall:

1-Jod-2,4,6-trimethylbenzol	5 Stunden	kochen	50 %	Mesitylen
1-Jod-2,4,6- „	10 „	„	90 „	„
1-Jod-2,4,6- „	5 „	140°	90 „	„
1-Jod-2,4,5- „	5 „	kochen	kaum	angegriffen
1-Jod-2,4,5- „	5 „	140°	85 %	Pseudocumenol

Die 2,4,6- und die 2,4,5-Trimethylverbindung werden langsamer reduziert als die 2,6- und 2,4-Dimethylverbindung. Das hat vielleicht seinen Grund in der von Klages und Liecke angewandten Arbeitsweise. Die jodierten Kohlenwasserstoffe wurden mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt; es wurde also im inhomogenen System gearbeitet und, da die Löslichkeit der jodierten Kohlenwasserstoffe mit steigendem Molekulargewicht abnehmen wird, so dürften sich die Unstimmigkeiten vielleicht hieraus erklären lassen. Um einen strengen Vergleich zu ermöglichen, sollen nach dem Kriege Versuche über die Enthalogenisierungsgeschwindigkeit aromatischer Halogenverbindungen durch Jodwasserstoff im homogenen System vorgenommen werden.

Die für die Versuche notwendigen Phenylhydrazine, welche zum Teil schon bekannt waren, wurden immer nach der Methode von V. Meyer und Lecco durch Reduktion der Diazoniumsalze mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gewonnen. Es zeigte sich, daß die Ausbeute bei der Darstellung des 2,6-Dimethylphenylhydrazins und namentlich bei der der beiden Trimethylphenylhydrazine herzlich schlecht waren; 2,4,6-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat wurde nur in einer Ausbeute von 7,5 % und 2,4,5-Trimethylphenylhydrazin in einer solchen von 30 % der berechneten erhalten; etwas besser war sie beim 2,6-Dimethylphenylhydrazin. Die Ursache wurde darin gefunden, daß bei der Behandlung der Diazoniumsalzlösungen

mit Zinnchlorür die Reduktion nur zum Teil im Sinne der Gleichung

$$Ar.N_2.Cl + 2H_2 = Ar.NH.NH_2, HCl$$

unter Bildung des Phenylhydrazins verläuft, während ein anderer Teil nach der Gleichung

$$Ar.N_2.Cl + H_2 = Ar.H + N_2 + HCl$$

in den Grundkohlenwasserstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff zerfällt. So konnten bei der Darstellung des 2,4,6-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrats 52% der berechneten Menge an Mesitylen und bei der des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrats 32% an Pseudocumol gewonnen werden.

Eine ähnliche Beobachtung ist von A. Hantzsch und R. Vock[1]) bei der Darstellung der Trimethylphenylhydrazine gemacht worden. Die beiden Forscher fanden, daß Tribromdiazoniumsalze sich bei der Reduktion abweichend von den übrigen Diazoniumsalzen verhalten. Sie werden nämlich nur in stark saurer Lösung durch Zinnchlorür zu Tribromphenylhydrazinsalzen reduziert, während in möglichst neutraler Lösung unter Entwicklung von Stickstoff Bildung von Tribrombenzol erfolgt. Bei den Trimethylphenyldiazoniumsalzen und auch bei 2,6-Dimethylphenyldiazoniumchlorid ist die Neigung, die letztere Umsetzung einzugehen, jedenfalls noch erheblich größer als bei den Tribromphenyldiazoniumsalzen, da in ersterem Falle die fragliche Reaktion auch in stark saurer Lösung eintritt, während sie im letzteren unter diesen Umständen normal verläuft.

Nun wird bei der Darstellung des 2,6-Dimethylphenylhydrazins eine bessere Ausbeute erhalten als bei der des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazins und bei der des letzteren eine weit bessere als bei der des 2,4,6-Trimethylphenylhydrazins; als Nebenprodukt wurden erhalten bei der Gewinnung der 2,4,5-Verbindung 32% und bei der der 2,4,6-Verbindung 52% des Grundkohlenwasserstoffs. Andererseits wird 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin erheblich rascher als die 2,4,5-Verbindung und diese wieder rascher als das 2,6-Dimethylphenylhydrazin reduziert. Es besteht also eine Beziehung zwischen

[1]) Ber. 26, 2065 (1903).

der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Fähigkeit der entsprechenden Diazoniumsalze, bei der Einwirkung von Zinnchlorür in überwiegendem Maße nach der einen oder der anderen der beiden oben erwähnten Gleichungen zu reagieren. Je größer die Reduktionsgeschwindigkeit eines Phenylhydrazins ist, desto größer ist die Neigung des ihm entsprechenden Diazoniumchlorids, bei der Einwirkung von Zinnchlorür in Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Salzsäure zu zerfallen. Je mehr ein Substituent die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins beschleunigt, desto mehr beeinflußt er die Reduktion des Diazoniumchlorids in dem Sinne, daß Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff gebildet wird. Dieser Satz soll nach dem Frieden an weiteren Beispielen geprüft werden. Bestätigt wird er ja durch die Beobachtung von A. Hantzsch und R. Vock; der Einfluß von Methyl auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins ist erheblich größer als der von Brom, und deshalb wird Tribromphenyldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung noch normal zum Hydrazin reduziert, während das bei den Trimethylphenyldiazoniumchloriden nicht mehr der Fall ist.

Aus den eben erwähnten Gründen erscheint es ziemlich ausgeschlossen, Tetramethylphenylhydrazin oder gar das Pentamethylphenylhydrazin nach der Methode von Viktor Meyer und Lecco zu erhalten, gibt doch schon das Aminomesitylen nach dieser Methode nur 7,5% der berechneten Menge des Phenylhydrazins. Auch nach der Methode von Emil Fischer dürfte es mit Schwierigkeiten verknüpft sein, höher methylierte Phenylhydrazine in guter Ausbeute zu gewinnen, da die bei dieser Methode zunächst entstehenden phenylhydrazinsulfosauren Salze durch Erwärmen mit Salzsäure verseift werden müssen und die Trimethylphenylhydrazine gegen heiße Salzsäure schon recht empfindlich sind, wie ein Versuch mit dem 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat zeigt. Beim Kochen mit 3 n-Salzsäure waren nach $1^1/_4$ Stunde 18% des vorhandenen Stickstoffs in elementarer Form abgespalten und nach 2 Stunden 19,3%. Die Reaktion schreitet also nach $1^1/_4$ Stunde kaum noch vorwärts, ein Zeichen dafür, daß nach dieser Zeit schon eine fast vollständige Zersetzung eingetreten ist.

Von mehreren der methylierten Phenylhydrazine wurden zur näheren Kennzeichnung noch einige Abkömmlinge dargestellt. Die Benzylidenverbindung und die *p*-Methoxybenzylidenverbindung des 2,3-Dimethylphenylhydrazins sind gelbe krystalline Körper, die sich sehr leicht rot färben und bald in rotbraune schmierige Massen übergehen. Sie waren aber immerhin noch so beständig, daß sie sich zur Analyse bringen ließen. Die Benzylidenverbindung des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazins ist dagegen so unbeständig, daß sie sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure sehr schnell in eine braune schmierige Masse verwandelte. Die Benzylidenverbindungen der einfach substituierten Phenylhydrazine sind dagegen sehr beständige Körper. Es scheint also ebenfalls ein gewisser Parallelismus zwischen der Reduktionsgeschwindigder Phenylhydrazine und der Haltbarkeit ihrer Benzylidenverbindungen zu bestehen. Die Benzylidenverbindungen sind zur Kennzeichnung der höher methylierten Phenylhydrazine nicht recht brauchbar, besser eignen sich wohl hierzu die Brenztraubensäurehydrazone und die Dibenzoylverbindungen, die im Falle des 2,3-Dimethylphenylhydrazins recht beständige Körper sind und sich beim Aufbewahren nicht verändern.

Die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Durch die Einführung von weiteren Methylen in die Methylphenylhydrazine wird die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht.

Bei den Dimethylphenylhydrazinen übt ebenso wie bei den Monomethylkörpern das *o*-Methyl den größten, das *p*-Methyl einen kleineren und das *m*-Methyl den kleinsten Einfluß aus, so daß sie sich nach ihrer Reduktionsgeschwindigkeit in folgende Reihe ordnen:

$$2,6 > 2,4 > 2,3 > 2,5 > 3,4 > 3,5 >.$$

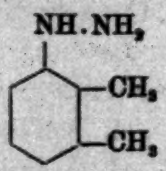
Es besteht eine Beziehung zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Dimethylphenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure und der Entjodierungsgeschwindigkeit der Dimethyljodbenzole durch

Jodwasserstoff; je größer die Reduktionsgeschwindigkeit der Dimethylphenylhydrazine ist, desto leichter werden die entsprechenden Dimethyljodbenzole entjodiert.

Es besteht eine Beziehung zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Neigung der entsprechenden Diazoniumchloride, bei der Reduktion entweder das Phenylhydrazin oder den Grundkohlenwasserstoff und Stickstoff zu liefern; je leichter das Phenylhydrazin reduziert wird, desto mehr neigt das entsprechende Diazoniumchlorid dazu, bei der Reduktion den Grundkohlenwasserstoff und Stickstoff zu liefern.

Versuchsteil.

2,3-Dimethylphenylhydrazin,



20 g 1,2,3-Xylidin werden in 180 ccm warmer Salzsäure (1 : 1) gelöst, auf $-7°$ abgekühlt, der dicke Brei diazotiert und die filtrierte Diazolösung langsam in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von 120 g Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (1 : 1) eintropfen gelassen, wobei die Schnelligkeit des Zufließens so zu regeln ist, daß die Temperatur nicht über $-7°$ steigt. Der dicke Brei des Zinnchlorürdoppelsalzes wird dann unter Kühlung so lange mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis die zuerst ausfallenden Zinnhydroxyde wieder in Lösung gegangen sind, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit alkoholischer Salzsäure gefällt. Ausbeute an salzsaurem 2,3-Dimethylphenylhydrazin 13 g, entsprechend 45,5% der berechneten Menge. Aus Alkohol farblose Blättchen, die bei 208° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die Chlorhydrate der anderen Dimethylphenylhydrazine wurden nach derselben Vorschrift gewonnen.

0,2345 g gaben 34,1 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2202 g gaben 32,6 ccm N bei 23° und 754 mm.

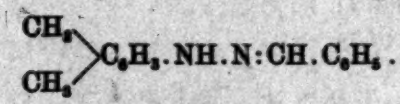
Berechnet für $C_9H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:	
N	16,19	16,10	16,41 %.

Zur Gewinnung des freien 2,3-Dimethylphenylhydrazins wird das salzsaure Salz in Wasser gelöst, Natronlauge hinzugefügt, ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Flache farblose Nadeln, die bei 108° schmelzen und sich leicht in heißem Alkohol lösen. Der Körper zersetzt sich beim Aufbewahren sehr leicht unter Braunfärbung.

0,2496 g gaben 47,0 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2270 g gaben 43,2 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}N_2$:		Gefunden:	
N	20,58	20,90	21,11 %.

Benzylidenverbindung,

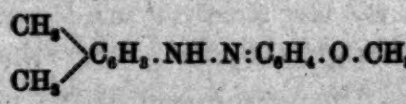


Eine Lösung von 3 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser werden nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat mehrere Stunden mit 1,9 g Benzaldehyd geschüttelt; Ausbeute 3,5 g, entsprechend 85,5 % der berechneten. Aus Alkohol gelbe Krystalle, die bei 68° schmelzen. Färbt sich sehr rasch rot und geht bald in eine rotbraune schmierige Masse über.

0,2301 g gaben 26,8 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2133 g gaben 28,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:		Gefunden:	
N	12,50	12,50	13,03 %.

p-Methoxybenzylidenverbindung,

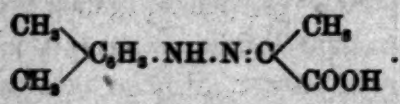


Wurde ebenso wie die Benzylidenverbindung gewonnen. Ausbeute 64 % der berechneten. Aus Alkohol dunkelgelbes krystallines Pulver, welches bei 98° schmilzt, sich bald braunrot färbt und beim Aufbewahren in eine dunkelbraune Schmiere übergeht.

0,1985 g gaben 20,5 ccm N bei 22° und 754 mm.
0,2285 g gaben 23,6 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:		Gefunden:	
N	11,61	11,80	11,51 %.

Brenztraubensäurehydrazon,

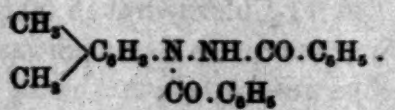


Eine Lösung von 3 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser wird mit 2 g Brenztraubensäure versetzt, wobei das Hydrazon sofort als dicker gelber Brei ausfällt. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 92% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die bei 166° schmelzen. Verändert sich nicht beim Aufbewahren.

0,2102 g gaben 25,5 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2202 g gaben 27,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:	
N	13,59	13,40	13,60 %.

Dibenzoyl-2,3-dimethylphenylhydrazin,



3 g Chlorhydrat, 5 g Benzoylchlorid und 30 ccm Benzol werden so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, was nach sechs Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wird die Benzoylverbindung abgesaugt. Farbloses krystallines Pulver, welches bei 198° schmilzt. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 72% der berechneten.

0,2224 g gaben 17,0 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2089 g gaben 15,4 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:	
N	8,14	8,52	8,21 %.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit wurde genau so durchgeführt, wie in der vorhergehenden Abhandlung

auch, nur wurden diesmal anstatt der Erlenmeyer-Kolben mit aufgeschliffener Glaskappe Flaschen aus Jenaer Glas, die durch einen Patentverschluß, wie er bei Bierflaschen üblich ist, verschlossen werden konnten, benutzt.

Auch die Berechnung der Konstanten k und k^1 wurde nach denselben Formeln, wie sie in der vorhergehenden Arbeit angegeben sind, durchgeführt.

12	Stunden.	Verbraucht	9,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	19,0	%	Red.
24	„	„	14,4	„	„	„	28,8	„	„
48	„	„	24,2	„	„	„	48,4	„	„
72	„	„	29,5	„	„	„	59,0	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	9,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	18,6	%	Red.
24	„	„	14,5	„	„	„	29,0	„	„
48	„	„	23,9	„	„	„	47,8	„	„
72	„	„	29,2	„	„	„	58,4	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	9,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	19,4	%	Red.
24	„	„	14,2	„	„	„	28,4	„	„
48	„	„	23,5	„	„	„	47,0	„	„
72	„	„	29,6	„	„	„	59,2	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	9,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	18,6	%	Red.
24	„	„	14,1	„	„	„	28,2	„	„
48	„	„	23,2	„	„	„	46,4	„	„
72	„	„	29,5	„	„	„	59,0	„	„

Mittelwerte:		k	k^1
12 Stunden	19,0 % Red.	0,183	
			0,126
24 „	28,3 „ „	0,145	
			0,136
48 „	47,4 „ „	0,140	
			0,128
72 „	58,9 „ „	0,129	
		Mittel	0,130

2,4-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

2	Stunden.	Verbraucht	17,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	35,8	%	Red.
4	„	„	29,0	„	„	„	58,0	„	„
8	„	„	41,8	„	„	„	83,6	„	„
12	„	„	47,3	„	„	„	94,6	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	18,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,4	%	Red.
4	„	„	29,1	„	„	„	58,2	„	„
8	„	„	41,8	„	„	„	83,6	„	„
12	„	„	47,4	„	„	„	94,8	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	18,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,4	%	Red.
4	„	„	28,9	„	„	„	57,8	„	„
8	„	„	41,6	„	„	„	83,2	„	„
12	„	„	46,9	„	„	„	93,8	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	18,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,6	%	Red.
4	„	„	28,6	„	„	„	57,2	„	„
8	„	„	41,7	„	„	„	83,4	„	„
12	„	„	46,7	„	„	„	93,4	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
2	Stunden	36,3 % Red.	2,35	
4	„	57,8 „ „	2,25	2,15
8	„	83,5 „ „	2,35	2,45
12	„	94,5 „ „	2,52	2,86
			Mittel	2,49

2,5-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

12	Stunden.	Verbraucht	6,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,8	%	Red.
24	„	„	12,0	„	„	„	24,0	„	„
48	„	„	20,3	„	„	„	40,6	„	„
72	„	„	26,9	„	„	„	53,8	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	6,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4	%	Red.
24	„	„	11,9	„	„	„	23,8	„	„
48	„	„	20,3	„	„	„	40,6	„	„
72	„	„	26,7	„	„	„	53,4	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	6,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4	%	Red.
24	„	„	11,5	„	„	„	23,0	„	„
48	„	„	20,5	„	„	„	41,0	„	„
72	„	„	26,6	„	„	„	53,2	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	7,0	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,0	%	Red.
24	„	„	11,6	„	„	„	23,2	„	„
48	„	„	20,4	„	„	„	40,8	„	„
72	„	„	26,7	„	„	„	53,4	„	„

		Mittelwerte:	k	k^1
12 Stunden	13,7 % Red.		0,128	
				0,104
24 „	23,5 „ „		0,116	
				0,112
48 „	40,8 „ „		0,114	
				0,105
72 „	53,5 „ „		0,111	
			Mittel	0,107

2,6-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

2 Stunden.	Verbraucht	27,0	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	54,0	%	Red.
4 „	„	38,8	„	„	„	77,6	„	„
8 „	„	49,3	„	„	„	98,6	„	„
2 Stunden.	Verbraucht	25,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	51,8	%	Red.
4 „	„	39,0	„	„	„	78,0	„	„
8 „	„	49,4	„	„	„	98,8	„	„
2 Stunden.	Verbraucht	27,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	54,4	%	Red.
4 „	„	40,3	„	„	„	80,6	„	„
8 „	„	49,0	„	„	„	98,0	„	„
2 Stunden.	Verbraucht	27,1	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	54,2	%	Red.
4 „	„	40,2	„	„	„	80,4	„	„
8 „	„	49,2	„	„	„	98,4	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
2 Stunden	53,6 % Red.	4,00	
			4,19
4 „	79,2 „ „	4,09	
			(3,43)
8 „	98,5 „ „	(5,47)	

3,4-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

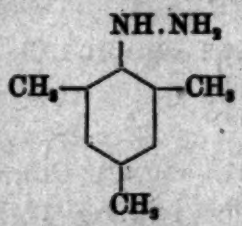
12 Stunden.	Verbraucht	6,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,0	%	Red.
24 „	„	10,8	„	„	„	21,6	„	„
48 „	„	19,6	„	„	„	39,2	„	„
72 „	„	26,0	„	„	„	52,0	„	„
12 Stunden.	Verbraucht	6,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	12,6	%	Red.
24 „	„	11,2	„	„	„	22,4	„	„
48 „	„	19,5	„	„	„	39,0	„	„
72 „	„	26,2	„	„	„	52,4	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	6,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,0	%	Red.
24	„	„	11,0	„	„	„	22,0	„	„
48	„	„	19,7	„	„	„	39,4	„	„
72	„	„	26,1	„	„	„	52,2	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	6,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4	%	Red.
24	„	„	11,1	„	„	„	22,2	„	„
48	„	„	19,4	„	„	„	38,8	„	„
72	„	„	26,8	„	„	„	51,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
12	Stunden	13,0 % Red.	0,121	
24	„	22,1 „ „	0,108	0,096
48	„	39,1 „ „	0,108	0,107
72	„	52,1 „ „	0,107	0,104
			Mittel	0,102

2,4,6-Trimethylphenylhydrazin,



25 g Aminomesitylenchlorhydrat werden in 200 ccm Salzsäure (1 : 1) suspendiert und diazotiert. Die weitere Verarbeitung erfolgte genau so wie beim 2,3-Dimethylphenylhydrazin. Ausbeute 2 g, entsprechend 7,5 % der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Blättchen.

0,1707 g gaben 22,2 ccm N bei 21° und 747 mm.
0,1914 g gaben 25,1 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_9H_{15}N_2Cl$:		Gefunden:	
N	15,02	14,88	14,96 %.

Das ätherische Filtrat von 2,4,6-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat wurde eingedampft und der Rückstand zunächst im Vakuum destilliert; bei einem Druck von 28—30 mm gingen bei 69,5—71° reichliche Mengen einer farblosen Flüssigkeit über; im Kolben blieb nur wenig eines braunen Harzes zurück. Die Flüssigkeit destillierte unter Atmosphärendruck bei 164,5° über. Es lag also Mesitylen vor. Ausbeute 9 g, entsprechend 52 % der berechneten.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Temperatur 80°.

2 Stunden.	Verbraucht	26,8 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	53,6 % Red.
4 „	„	43,4 „	„	„	86,8 „ „
2 Stunden.	Verbraucht	26,7 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	53,5 % Red.
4 „	„	43,6 „	„	„	87,2 „ „

	Mittelwerte:	k	k^1
2 Stunden	53,5 % Red.	3,99	6,65
4 „	87,0 „ „	(5,32)	

2,4,5-Trimethylphenylhydrazin.

Der Körper wurde aus 25 g Pseudocumidin genau so dargestellt, wie die entsprechende 2,4,6-Verbindung. Ausbeute 10 g = 30% der Theorie. Das ätherische Filtrat von 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat wurde ebenso behandelt wie das der vorhergehenden Verbindung. Es konnten 7 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 168—170° gewonnen werden. Es lag also Pseudocumol in einer Ausbeute von 32% der berechneten vor.

Die Benzylidenverbindung wurde ebenso wie die des 2,3-Dimethylphenylhydrazins gewonnen. Aus Alkohol farblose Blättchen, die sich beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure sehr schnell in eine braune schmierige Masse verwandelten.

Verhalten beim Kochen mit Salzsäure.

Eine bestimmte Menge des Chlorhydrats wurde mit 200 ccm 3 n-Salzsäure in einem Kohlendioxydstrom gekocht, die entweichenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge aufgefangen und der Stickstoff gemessen.

1,2560 g gaben nach 1¼ Stunde 28,9 ccm N bei 20° und 751 mm, entsprechend 18,0% des vorhandenen Stickstoffs.

1,2752 g gaben nach 2 Stunden 32,2 ccm N bei 21° und 750 mm, entsprechend 19,3% des vorhandenen Stickstoffs.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Temperatur 80°.

2	Stunden.	Verbraucht	10,4	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	20,8	%	Red.
4	„	„	16,9	„	„	„	33,8	„	„
8	„	„	28,8	„	„	„	57,6	„	„
12	„	„	35,7	„	„	„	71,4	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	10,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	20,4	%	Red.
4	„	„	16,9	„	„	„	33,8	„	„
8	„	„	28,9	„	„	„	57,6	„	„
12	„	„	35,5	„	„	„	71,0	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	10,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	20,6	%	Red.
4	„	„	17,2	„	„	„	34,4	„	„
8	„	„	29,0	„	„	„	58,0	„	„
12	„	„	35,9	„	„	„	71,4	„	„

2	Stunden.	Verbraucht	10,6	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	21,2	%	Red.
4	„	„	17,3	„	„	„	34,6	„	„
8	„	„	29,1	„	„	„	58,2	„	„
12	„	„	35,9	„	„	„	71,8	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
2	Stunden	20,8	% Red.	1,22	
4	„	34,2	„ „	1,09	0,96
8	„	57,7	„ „	1,11	1,15
12	„	71,4	„ „	1,09	1,04
				Mittel	1,05